

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
مؤسسة المعاهد الفنية

الكيمياء التحليلية

لطلبة المعهد الطبي الفني
الجزء النظري

الدكتور هادي كاظم عوض
أستاذ مساعد
كلية العلوم - جامعة بغداد

ساجدة عبد الحميد
مدرس
المعهد الطبي الفني - بغداد

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

مؤسسة المعاهد الفنية



الكيمياء التحليلية

لطلبة المعهد الطبي الفني

الجزء النظري

تأليف

الدكتور هادي كاظم عوض

أستاذ مساعد

بكلية العلوم – جامعة بغداد

ساجدة عبد الحميد

مدرس

المعهد الطبي الفني – بغداد

بسم الله الرحمن الرحيم

قمنا بتكليف من مؤسسة المعاهد الفنية بوضع كتاب الكيمياء التحليلية لطلبة المعهد الطبي الفني وفقاً للمفردات التي أقرتها لجنتها العلمية كحد ادنى لتعليم الطلبة للمادة العلمية التي تتطلبها طبيعة عملهم وأختصاصهم . وقد راعينا بأن تكون محتوياته منسجمة أيضاً مع التوجه العام لسياسة المؤسسة التربوية والعلمية والعملية . التي تحتم توفير الأساس العلمي الرصين للمتخرجين فيها . مما يجعل الكتاب غير مقتصر على المادة المقررة وأنما يتعداها للافادة منه كمرجع لهم يعودون اليه بعد تخرجهم ليعينهم في حياتهم العملية ويسهل لهم الرجوع لما غاب عنهم . كما روعي فيه تزويد الطالب بثقافة عامة تزيد من معرفته وتوسيع مداركه فتسهل له سبل تفهمه الأمور التي تصعب عليه في تخصصه وبمستواه . وتطور تطلعاته وتوجهاته ورغباته فيفاد الطالب من كتابه كمتخرج منتفع ونافع . وقد قسم الكتاب في ضوء من مفردات المنهج الدراسي الى ثلاثة أبواب . يحتوي الباب الأول منها المفهوم العام للعلم والكيمياء وبنية الذرة او المادة وحالاتها مع الاشارة الى بعض صفاتها . فيما اشتمل الباب الثاني على اربعة فصول تناولت مايتعلق بالكيمياء التحليلية والمحاليل وأنواعها وطرق التعبير عن تراكيز المحاليل والدلائل والتوازن الكيميائي وعملية التأين وثابتهما والتحلل المائي وغيرها . أما الباب الثالث فقسم الى فصلين ضم اولهما المحاليل الغروية والحلول والضغط الحلولي (الأزموز والضغط الأزموزي) وضم الثاني التحليل اللوني والنشاط الأشعاعي والنظائر المشعة .

وقد زودت الفصول بأسئلة وتمارين متعددة اضافة الى المسائل والتطبيقات المحلولة والحق بفصول الباب الأول والباب الثالث المصادر التي يمكن الرجوع اليها في حين جاءت مصادر الباب الثاني موحدة بحكم العلاقة المشتركة للمواضيع التي تناولها . كما أرفد الكتاب بمعجم للمصطلحات انكليزي – عربي وعربي – انكليزي اضافة الى مجموعة من الجداول التي يحتاجها العاملون في دراستهم وعملهم .

هذه هي الأسس التي حاولنا جهدنا الألتزام بها وأن نوفرها للقارىء – طلبة وزملاء وغيرهم – وفي الوقت الذي نتقدم فيه بشكرنا الخالص لمؤسسة المعاهد الفنية وعمادة المعهد الطبي الفني في بغداد على هذا التكليف . نعترف مثمنين وبأعتزاز بالجهود التي بذلها الأستاذ الدكتور سامي عبد المهدي المظفر والأستاذ المساعد صباح صالح العمر من كلية العلوم بجامعة بغداد اللذين اغنيا مسودة الكتاب بملاحظاتهما القيمة وتوجيهاتهما السديدة . وبفضل من سيتقدم لنا بآرائه واقتراحاته البناءه سواء تناول ذلك مايخص

عرض المادة اوتسلسلها . اوماكان من الافضل ان يتناوله الـكتاب حذفاً اواضافة . كيما يتسنى لنا في ضوء الصائب منها اعادة النظر فيما تناولناه في محاولة لتطوير الكتـــاب وتحسينه نحو الأفضل .

والله ولي التوفيـق

المؤلـفان
نيسان ١٩٨٢

الباب الأول

العلم ، طبيعة المادة ، تصنيفها وحالاتها ، بُنية الذرة ، الأواصر الكيميائية وطبيعتها وتكوين الجزيئات

ماهـو العلـم ؟

اظهـر الانسان عبر تحضره حب استطلاع دائم . تطور الى رغبة جامحة لمعرفة طبيعة التيرات التي يتحسـسها سمعاً وبصراً ولمساً وشماً . وكان دافعه لذلك مفهوماً كنتيجة لتأثره المباشر والمؤكد بالظواهر الطبيعية التي تحيطه في حياته من ضوء وبراكين وأمطـار وجفـاف وغيرها،بعكس الانسان البدائي الذي لم يهتم بتلك الظواهر الطبيعية لخوفه . وخشيته منها وعاش تحت رحمتها حتى ان الخرافات والسحر أصبحا مؤشرين لتقدم حضارته .

ولم يستطع الانسان الوصول الى حضارة متقدمة حتى بدأ وبعناية دراسة أسباب تلك الظواهر وصولاً لربط تغييراتها بعموميا ت شاملة .

ومع مرور الوقت . تجمعت لديه كمية هائلة من المعلومات والمعارف والحقائق عن عالم الطبيعة استطاع تصنيفها واعادة ترتيبها للتأكد من تشابه وتشخيص عناصرها بما ادى الى تنظيمها في نهاية الامر بشكل قوانين كمية ونظريات قادت لاكتشافات لاحقة . طور على اساسها . المكائن والعمليات الصناعية التي تتناسب مباشرة مع درجة تحضره .

وقد سمي الخزين المنظم للمعرفة الانسانية عن الطبيعة المقترن بالترتيب المنهجـي للحقائق التجريبية نحو القوانين التي يمكن ان نستند اليها باسم العلم (Science)

ومن اجل تسهيل دراسة ما تجمع وصنف من معرفة لعدة قرون من الدراسات العملية والنظرية فقد صنفت هذه المعرفة الى عدد من الفروع والاقسام التي تختص بجوانب مختلفة من الطبيعة يرتبط كل واحد منها بالآخر برباط وثيق وعلاقة مشتركة لأن اقسام العلم كما قال بيكان (Bacan) تشبه اغصان الشجرة التي ترتبط بساق واحد .

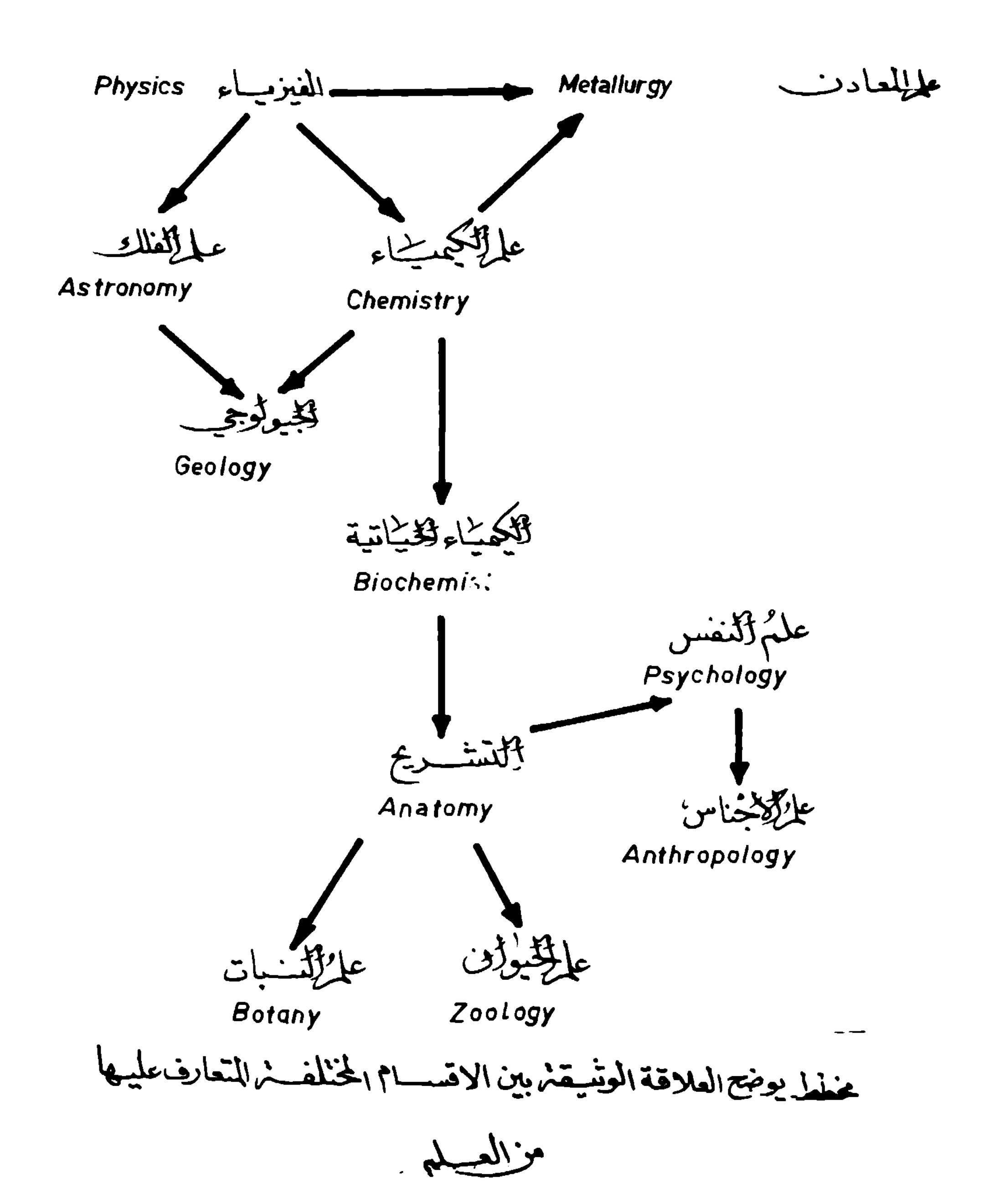
ومن هنا فأن هناك احساس للتفكير بأن العلم ليس في الواقع الا مجموعة من الفروع المتميزة كالفيزياء والكيمياء وعلم الارض والنبات والحيوان وغيرها من العلوم الاخرى التي لها هدف عام يتمثل بكونها اساساً تعنى بدراسة المادة بجميع اشكالها وبعبارة اخرى فالعلم . انما هو أظهار لمحاولات الانسان لتفهم محيطه المادي . واذا ما رغب العالم بتقصي المادة ولاستنباط قوانين عامة عن سلوك المادة لابد أن يقوم بتجاربه مستعملاً نظماً مخلقة صناعياً في المختبر وهو الاسلوب العام الذي استعمل في الفيزياء . أما الكيمياء فقد عنيت بواحد من أهـم مظاهر سلوك المادة – سلوك الذرات عندما تتجمع مع بعضها – وفي أيامنا الحاضرة تبحث الكيمياء حقولاً كانت حكراً على الفيزياء . ولهذا كان بديهياً اقتراب الفيزياء من الكيمياء

بتزويدها بالاساسيات العامة التي عن طريقها أو بواسطتها يمكن تفهم الطرائق التي تسلك معها تجمعات الذرات . كما أن هذه القوانين الاساس للفيزياء يمكن الاعتماد عليها في تفسير الكثير من حقول المعرفة والنظم المعقدة التي لايجد الفيزيائيون رجاء فيها كالجيولوجي والبكتربولوجي والحياتي لكونهم لايتعاملون مع الاحياء النامية وقشرة الارض . وفي السنين اللاحقة وجدت الكيمياء طريقها الى دراسة الحيوان والنبات لتضع وصفاً لأساسيات أومباديء الوراثة بتعبيرات كيميائية الطبيعة لجزيئات معينة في الخلية الحية .

ومن هذا يظهر أن لاحدود فاصلة بين مختلف فروع العلم . وأن المقصود من تقسيمه الى فروع لايتعدى تسهيل وتعميق دراسته وتطويرها بسبب الحاجة الى الاختصاص اذ ليس من المعقول أن يلم الانسان بالعلم ككل باعتبار ذلك خارج امكانيات العقل البشري وقدرته للاحاطة بهذا الحجم الهائل من المعرفة اللازم تذكرها . على أن العالم الجيد في التحليل النهائي لوصفه يجب أن يكون على معرفة بالاكتشافات المهمة في الحقول الاخرى المرتبطة بتخصصه .

ويصبح بالامكان على ضوء ماتقدم وضع تخطيط عام يبين العلاقة الوثيقة بين الفروع المختلفة المتعارف عليها من العلم متسلسلة بترتيب بحيث تكون الفيزياء في الاعلى باعتبارها الدراسة الدقيقة للقوانين الاساس التي يخضع لها سلوك المادة . أن العلوم الطبيعية الثلاثة – الفيزياء والكيمياء وعلوم الحياة – تتلاحم وتتداخل فيما بينها لدرجة كبيرة وبالتالي فأن أي تقدم أوتطور في احدها غالبا ما يبرهن بانه نافع في العلم الاخر .

وقد حلت كثير من المعضلات بتعاون علماء العلوم الثلاثة . فالكيمياء يمكن أن ينظر اليها كجزء من الفيزياء الذي تكمن أهميته في حقيقة أن العالم الذي نعيشه ناتج عن مجموعات ذرية متكتلة في تجمعات بالغة التعقيد . اضافة الى تزايد اعتماد الجيولوجيا والنبات والحيوان على الكيمياء في تفسير الكثير من الحقائق المتجمعة عبر السنين .

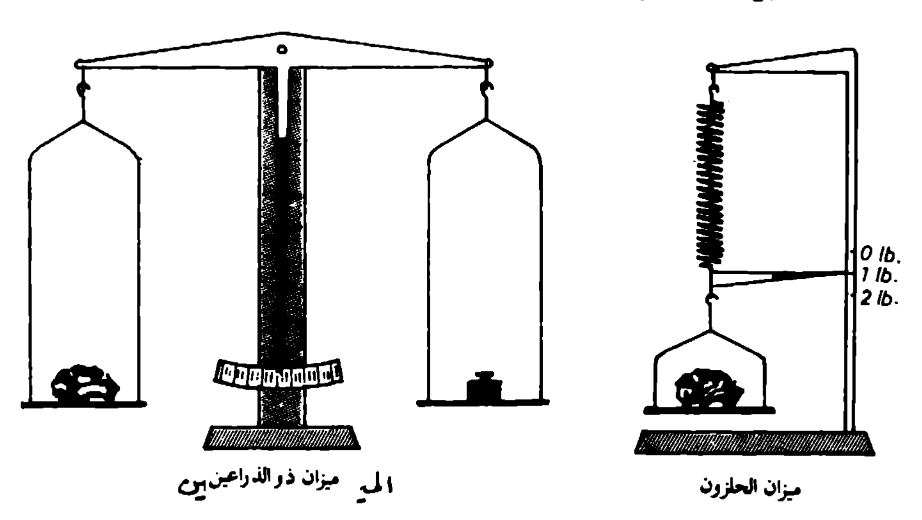


مخطط يوضح العلاقة الوثيقة بين الاقسام المختلفة المتعارف عليها من العلم .

المـادة (matter) :

يقصد بالمادة كل ما يمكن لمسه أوشمه وتعرف اعتيادياً بكونها أي شيء يشغل حيزاً في الفراغ وله وزن . وتسمى كمية المادة الموجودة في الجسم (الـكتلة) mass وهي لاتتغيرمن مكان لآخر. أما قوة الجاذبية الارضية على الجسم (فهي الوزن) weight الذي يتغير من مكان لآخر تبعاً (للجاذبية الارضية نتيجة تغير المسافة بين مركز الجسم ومركز الارض) فوزن الجسم على ارتفاع جبل عال غيره على مستوى سطح البحر . وقطعة المعدن التي تزن ١ كغم على سطح الارض لها وزن أقل على سطح القمر لان جاذبية القمر أقل من جاذبية الأرض .

ومع أن الصفتين الـكتلة والوزن غالباً ما تستعملان بالتبادل . لـكنهما في الواقـع تعبران عن شيئين مختلفين ويمكن توضيح الفرق بينهما في الشكل (1) الذي يتبين منه بأن كتلة الجسم على الـكفة اليسرى للميزان تساوي كتلة وحدات القياس على الـكفة اليمنى ولأن الانحراف (deflection) بالنسبة لمؤشر الميزان لايتأثر بالجاذبية . بينما يعود الانحراف في الميزان الحلزوني لاختلاف الجاذبية الارضية من مكان الى اخر مما يسبب الاختلاف بين الـكتلة والوزن .



الشكل رقم (1) الفرق بين الكتلة والوزن

ميزان الحلزون : الكتلة والوزن يختلفان بسبب الجاذبية الارضية .

ميزان ذو الذراعين : كتلة الجسم الموزون كلياً تساوي الوحدات القياس حيث يطلق على عملية تقدير كتلة الجسم هذه عملية (الوزن)

من هنا يظهر بوضوح أن مايدعى بكتلة الجسم كلمة ملازمة لوزنه . وفي الوقت الذي يتغير فيه وزن الجسم وفقا لتغير جاذبية الارض عليه فأن كتلته – مقدار ما يحتويه من مادة – تبقى ثابتة لعدم اعتمادها على قوة جذب الارض .

يعبر عن الكتلة في النظام المتري (Metric system) – المعمول بتقسيماته في الوقت الحاضر كوحدات للنظام العالمي (SI أو International system) – كالآتي : –

(1) ملغرام (ملغم) = $\frac{1}{1000}$ غم

(1) غرام (غم) = 1000 ملغم

(1) ديسغرام (دغم) = $\frac{1}{10}$ غم

(1) كيلوغرام (كغم) = 1000 غم

أما وحدات الكتلة في النظام الانكليزي – بطل استعمالها علميا في الوقت الحاضر – فهي الباوند ومضاعفاته بحيث أن : –

(1) باوند = 453.9 غم

الكيلوغرام الواحد = 2.2 باوند

ويعرف الحجم (Volume) بأنه الحيز الذي يشغله الجسم ووحدة قياسه العالمية هي اللتر واجزاءها ومضاعفاتها العشرية :

(1) مليلتر (مللتر) = 1 سنتمتر مكعب (سم^3) = 1 / 1000 لتر

(1) ديسيلتر (دسم^3) = 10 مللتر = 10 سم^3 = 1 / 100 لتر

(1) لتر = 10 ديسيللتر = 10 دسم^3 = 1000 سم^3 أو 1000 مللتر

ويعرف اللتر بأنه حجم الكيلوغرام الواحد من الماء في (4) مْ (4 مْ هي الدرجة الحرارية التي تكون فيما كثافة الماء أعلى مايمكن) .

ويقصد بالكثافة (density) كتلة وحدة الحجوم (أي $\frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$) ولما كانت كثافة الماء في (4°) م هي (1) غم / مللتر (1) غم / مل لذلك فأن الجسم ذو الكثافة الاكثر من واحد ينغمر في الماء والجسم ذو الكثافة الأقل من واحد يطفو فوق سطح الماء . ومع أن (1) غم من الماء بدرجة (4°) مئوية يشغل حجما

فيما يلي جدول يوضح وحدات النظام SI

الكمية الفيزياوية	رمز الكمية	الوحـــــدة	رمز الوحدة
الطول	L	المتر	m
الكتلة	m	الكيلوغرام	kg
التردد	ν	هيرتز	Hz
القوة	F	نيوتن	N
كمية التيار	i	كولوم	C
الطاقة	E	جول	J
القدرة	p	واط	W
الحرارة	T	كلفن	k
الزمن	t	ساعة	h
المقاومة	R	أوم	π
الطول الموجي	λ	انكستروم	A°

قدره (1.000027) سم^3 فقد ارتؤى تسهيلا للحسابات ولاغراض تعليمية بحته الغاء الكسر وأتخذ الغرام القياسي وزن (1) سم^3 بالضبط من الماء بدرجة حرارة (4°) م واعتبر الحجم الذي يشغله (1) كغم من الماء بدرجة (4°) م لتر واحداً ويوضح الجدول (1) كثافة بعض المواد بدرجة حرارة الغرفة .

وتمثل مجموعة الصفات التي يتم بواسطتها تشخيص وتمييز مادة عن مادة أخرى كاللون والرائحة - مثلاً - خواص المادة The properties of Matter فاللون الأبيض الفضي يميز الالمنيوم عن النحاس البرتقالي المحمر . كما يمكن ان تميز المواد من رائحتها اذ لكل منها رائحة مميزة عن المادة الاخرى .

الجـــدول (1)

كثافات بعض العناصر في درجة حرارة الغرفة

المـــادة	الكثـافـة غـم مـل	المـادة	الكثافـة غـم / مـل
الهيدروجين (غاز)	0.00009	الـرمـل	2.32
ثاني اوكسيد الكاربون (غاز)	0.000198	الالمنيـوم	2.70
الفليـــن	0.21	الحـديـد	7.90
خشب البلوط	0.71	الفضــة	10.50
الماء	1.00	الرصاص	11.3
خشب الكالبتـوس	1.06	الـزئبـق	13.6
المغنيســيوم	1.74	الـذهـب	19.3
ملـــح الطعام	2.16		

ولان للمادة خواص متعددة وتشمل ظواهر مختلفة لها فقد وضعت تحت قسميـــن اساسين هما : –

أ) الخــواص الفيـزيائيـة (Physical properties) :

وتشمل هذه الخواص اللون والرائحة والكثافة والشكل وقابلية الايصال الحـراري . والكهربائي ومثيلاتها من صفات المادة الاخرى . أي انها تشمل جميع التغييرات التي من الممكن أن تطرأ على المادة دون أن تتسبب في تغير أوفقدان صفاتها . فمن الممكن تقديـر كثافة الحديد وقابلية الفضة للتوصيل الكهربائي دون أن يؤدي ذلك لتغيير صفات أي من المادتين لأن كلاهما صفة فيزيائية للعنصر .

ب) الخواص الكيميـائيـة (Chemical Properties) :

وهي التغييرات التي تؤدي الى فقدان المادة لصفاتها . ويسمى التغيير المصاحـــب لفقدان المادة لصفاتها هذه بالتغيير الكيميائي (Chemical change) والعمليـــة

المصاحبة لهذا التغير بالتفاعل الكيميائي (chemical Reaction) فعند احتراق الفحم يتكون غاز ثنائي اوكسيد الكاربون ذو الصفات الجديدة المختلفة عن صفات الفحم وأن صدأ الحديد الذي هو اوكسيد الحديد يؤدي لفقدان صفات الحديد . ويمثل عندئذ احتراق الفحم وصدأ الحديد الخاصية الكيميائية والتي تتم نتيجة للتغير الكيميائي أو لتفاعل كيميائي

تتكون المادة من ذرات أو جزيئات متشابهة وواحدة لعنصر ما أو من جزيئات لمركب تساهمي او من أيونات لمركب أيوني وتمثل تكوينات المادة هذه حالات المادة الفيزيائية وتغيراتها . (Physical states of matter and their changes)

وفي جميع الحالات توجد المادة في الطبيعة بحالات ثلاث . غازية وسائلة وصلبة . تتوقف الحالة التي تتخذها المادة فعلا على الظروف الخارجية . فالماء - مثلا - يمكن أن يوجد في الحالات الثلاث تبعا لدرجة الحرارة والضغط اللذين يتعرض لهما .

أ) الحالة الغازية (gaseous state) :

تتصف الغازات بأن الدقائق المكونة لها (الذرات Atoms . الجزيئات molecules . الأيونات Ions) مستقلة ومتباعدة عن بعضها . حرة وسريعة الحركة وتتسبب ضرباتها بالضغط الذي تسلطه على جدران الأناء الذي يحتويها ويزداد هذا الضغط عند ارتفاع درجة الحرارة المسببة لزيادة عدد الضربات نتيجة زيادة الطاقة الحركية لدقائق الغاز. ومن جهة أخرى تملأ الغازات الأناء المغلق الذي توجد فيه بمعنى أن حجمها غير ثابت . وأنها قابلة للتمدد تمدداً غيرمحدود (Indefinite Expansibility). وهي معروفة بقلة كثافتها وبقابليتها الكبيرة للانضغاط (Compressibility) والأنتشار (diffusion) فعندما يفسح المجال لغازات مختلفة أن تتصل مع بعضها فأنها تتنافذ سريعاً مكونة خليطاً متجانساً (Homogeneous Mixture) .

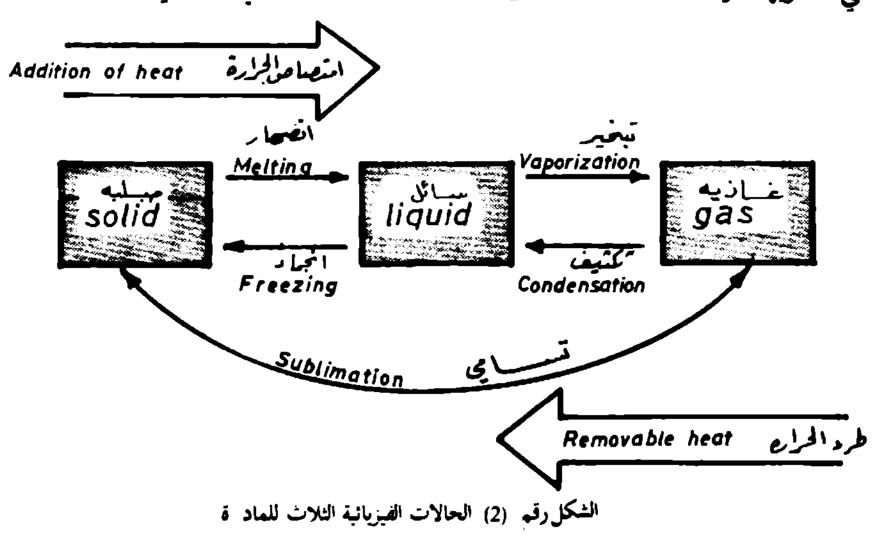
ب) الحالـة السائلـة (Liquid state) :

تمتـاز السوائـل بحركـة مقيـدة لدقائقهـا . غيـر أنهـا كافية لأن تسمح بسيولتها (fluidity) . أما تباعد الدقائق المكونة لها فأقل كثيراً مما هو بين دقائق الغازات . كما أن الحجم الذي تشغله هذه الدقائق ثابت . وتخالف المواد الصلبة في اتخاذهـــا . شكل الأناء الذي يستوعبها . ولكنها تماثلها في عدم تغير حجومها الا قليلاً بعاملـــي الضغط ودرجـة الحرارة .

ج) الحالـة الصلبـة (Solid State) :

لمعظم المواد الصلبة تركيب بلوري تختل فيه الدقائق المكونة لها (ذرات . جزيئات . أيونات) مواقع ثابتة في الشبكية البلورية (Crystal lattice) ولذلك فأن المسافة بين الدقائق المتجاورة ثابتة وقابلة للقياس . كما أن حركتها لاتتعدى أن تكون تذبذبيـة (Vibration) أو دورانية (Rotation) حول محاورها . ونتيجة لجميع هذه المؤثرات فأن المواد الصلبة تمتاز بأن لها شكلاً معيناً وأن حجومها لاتتغير الا قليلاً بتغير درجة الحرارة والضغط .

يعتبر النحاس صلباً والماء سائلاً والأوكسجين غازاً في درجات الحرارة الاعتياديـة غير أن هذه المواد مع التغير اللازم في درجة الحرارةيمكن أن نجدها في حالات أخرى من حالات المادة الثلاث حيث يتم التحكم بالحالة التي توجد فيها المادة بتغير الطاقة التي تحتويها سواء كان ذلك بالتسخين أو التبريد كما يظهر ذلك واضحاً في الشكل(2)



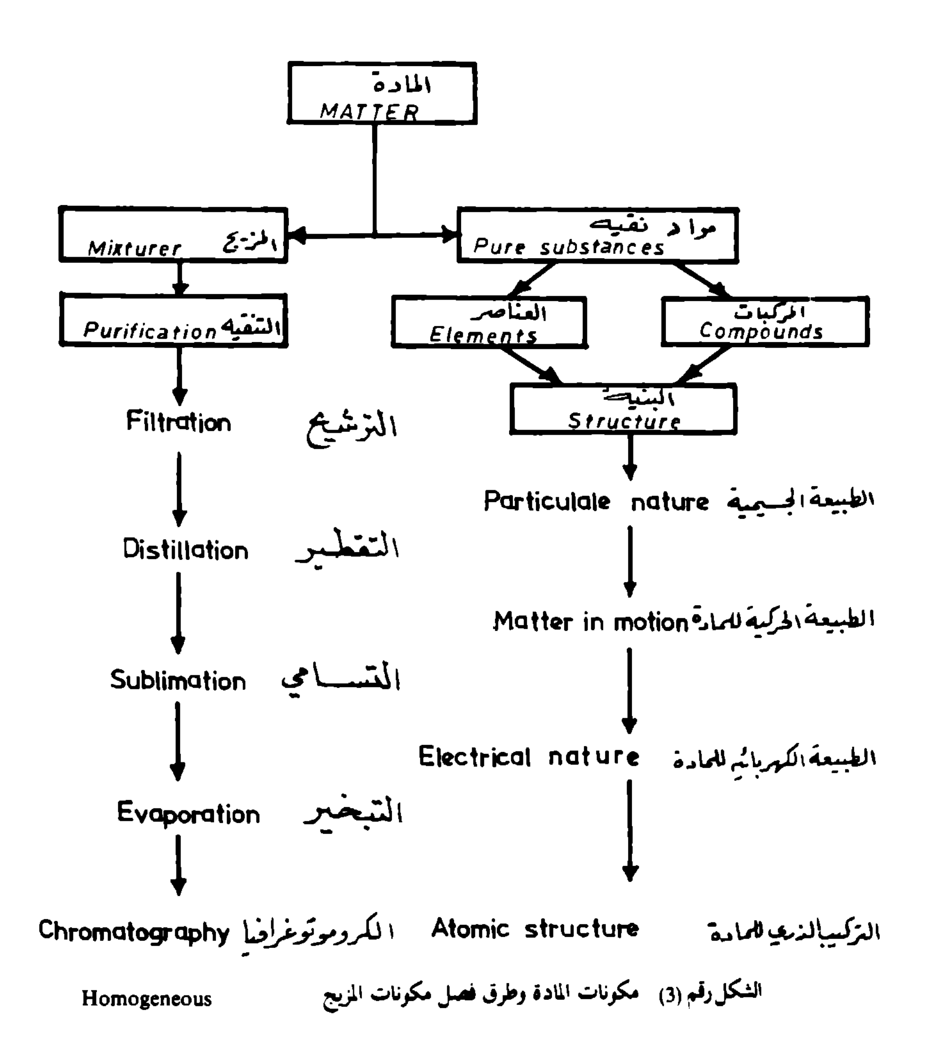
الشكل رقم (2) الحالات الفيزيائية الثلاث للمادة

وقد تكون جميع أجزاء المادة متشابهة كيميائياً بحيث أن أية عينة منها لها نفس التركيب وهي مايسمى بالمادة النقية (Pure Substance) التي قد لاتتحلل بالتفاعلات الكيميائية البسيطة لمادتين أو أكثر من المواد المختلفة ومثل هذه المواد تدعى بالعناصر (Elements) وقد عرف منها حتى الآن مايقرب من (104) عنصر من بينها تلك العناصر المألوفة والمعروفة في حياتنا اليومية كالذهب والفضة والنحاس والحديد وغيرها والعديد من الغازات اضافة للعناصر المشعة (Radioactive elements) والعناصر المشعة التي حضرت صناعياً (Artificial Radioactive Elements) أما المركبات (Compounds) فهي مواد ذات تركيب محدد من الممكن تفكيكها بالتفاعلات الكيميائية البسيطة الى مادتين أو أكثر من المواد التي تختلف في خواصها كلياً عن خواص المركب . ومن أبسط الأمثلة على هذه المركبات ملح الطعام الذي يمكن تحليله معطياً عنصر الصوديوم كفلز براق وعنصر الكلور وهو غاز سام أصفر اللون .

وهناك الكثير من المواد التي لايمكن تصنيفها ضمن المواد النقية لأنها تحتوي على العديد من المواد المتداخلة مع بعضها . ولذلك سميت هذه المواد بالمزيج (Mixture) ومع عدم وجود خواص عامة للمزيج لكنه يمتلك صفات المواد التي يتكون منها . فالهواء - مثلا - مزيج غازي من النيتروجين والأوكسجين وثنائي اوكسيد الكاربون وبخار الماء والأركون وفيه يظهر أي غاز من هذه الغازات صفاته الخاصة دون أن يكون لمزيجها خواصه العامة . ومن الممكن بأستعمال الطرائق الفيزيائية المختلفة من تبريد (Cooling) وترشيح (Filtration) وتسامي (Sublimation) وتقطير (Distillation)وكروماتوكرافي (Chromoto graphy) لفصل مكونات المزيج أو تنقيته كما يظهر في الشكل (3)

يستعمل مصطلح المتجانس (Homogenous) عند وصف مظهر المادة والتي تنعدم امكانية تمييز أي أقسام مختلفة فيها حتى لو استعمل المجهر لهذا الغرض . أما تلك التي تتميز بامكانية رؤية اقسام مختلفة فيها فتدعى بمصطلح غير المتجانس (Hetrogenous)

بين الامور التي عرضت لرجال الفكر طوال الاجيال الماضية محاولة معرفة حقيقة بناء المادة: أهي متصلة التكوين (Continuous) بحيث يمكن الاستمرار في تجزئتها الى مالانهاية . أم انها متقطعة(Discontinuous) بحيث تقف



Homogeneous الشكل رقم (3) مكونات المادة وطرق فصل مكونات المزيج

أخيراً عند حد لايؤثر ذلك على طبيعة المادة بالوصول الى جسيمات أو دقائق سميت بالذرات (Atoms) يستحيل تجزئتها وهو ماعرف بالنظرية الجسيمية (الدقيقة) للمادة (The Particulate Nature of Matter). ومع أن المسألة لم تتعدى الجدل المنطقي والتأملات الفلسفية بين انصار هاتين الفكرتين من بين فلاسفة الهند واليونان وايطاليا وغيرهم من الاقدمين . فقد اتجهت ميول معظم علماء الكيمياء والفيزياء مع بدء عصر التجارب العلمية الى الآخذ بالنظرية الذرية ففسر بويل (Boyle) قانونه المختص بضغط الغازات مستعينا بها وأقر نيوتن بأن المواد تتكون من دقائق صلبة لها كتلة وصلادة . وهي متحركة ولايمكن اختراقها . وظلت هذه الاوصاف غامضة

وبعيدة عن الضبط حتى عام 1803 حيث وضع دالتن (Daltone) نظريته الذرية التي ملخص فرضياتها :

1 - تتكون العناصر من دقائق متفصله . غير قابلة للتجزئة . لاتفنى ولاتستحدث تدعى بالذرات (Atoms) .

2 - تتشابه ذرات العنصر في جميع خواصها كالحجم والوزن . وتختلف في ذلك عن ذرات أي عنصر آخر .

3 - تتكون المركبات من اتحاد ذرات عناصر مختلفة بنسب عددية بسيطة . وينتج عن هذا الاتحاد ذرات مركبة (تدعى الآن الجزيئات molecules) وهذه الذرات المركبة متشابهة ايضا في خواصها عندما تخص المركب نفسه .

4 - أن الاوزان الاتحادية للعناصر تمثل ايضا الاوزان الاتحادية لذرات ذلك العنصر.

بنيـة الذرة (The Structure of Atom) :

كان للنتائج التي حصل عليها فارادي (Farady) من دراساته في التحليل الكهربائي (Electrolysis) أثرها الواضح في اسناد نظرية التركيب الذري للمادة . حيث اظهرت ان المادة كهربائية في تركيبها (وبالتالي الذرة) . بعد أن تبين بان كمية المواد المترسبة أو المتحررة على اقطاب الخلية الالكتروليتية (Electrolytic Cell) السالبة او الموجبة من التحليل الكهربائي للماء أو ملح الطعام تتناسب طرديا مع كمية التيار الكهربائي المار في المحلول . مما يشير . كما اقترح فاراداى . الى وجود علاقة بين المادة والكهربائية لأن التغييرات الكيميائية الناتجة عن تفكك ملح الطعام أو الماء هي التي تسببت في ايصال التيار الكهربائي . وأن مرور التيار الكهربائي في المحاليل يجب أن يشمل وحدات شحنة مصاحبة للمادة . ولأن الصوديوم والهيدروجين يظهران على القطب السالب في آن واحد مع تجمع الكلور والاوكسجين على القطب الموجب عند التحليل الكهربائي لملح الطعام والماء . فأن هذا يدل على أن المركبات الكيميائية تنتج دقائق سالبة الشحنة وموجبة الشحنة في محاليل اذابتها . واستمرارا لهذه الاستنتاجات فقد اقترح ستوني (Stoney) عام 1891 وجود الكهربائية بهيئة وحدات محددة وقائمة بذاتها (Discret) واقترح الالكترون (Electron) تسمية لهذه الوحدة

وجاء البرهان الآخر على التركيب الكهربائي للذرة (Atoms are electricai in structure) من نتائج الدراسات التي اجريت على ايصال الغازات للتيار الكهربائي في الانابيب المفرغة (discharge tubes) التي اوضحت بان الالكترونات مكونات ثابتة ومشتركة في جميع الذرات . وبنجاح كولد شتاين (Goldstein) في اكتشافات الشحنة الكهربائية الموجبة أو البروتون (Proton) في الذرة وماتم استنتاجه من تجربة رذ رفورد (Rutherfords Experiment) عن حيود اشعة الفا المنطلقة من مصدر مشع نتيجة لاعتراض وريقة ذهبية بسمك لايتجاوز(10^{-4}) سم لمسارها . فقد رست اسس نظرية رذ رفورد النووية (Rutherford Nucloar theory) عن بنية الذرة (Structure of Atom) على اسس متينة أثبتت التجارب و البحوث صحتها . ومن دراسات وملاحظات رذرفورد عن الاوزان الذرية (Atomic weight) للعناصر . أثبتت وجود دقيقة ثالثة في نواة العناصر مساوية لكتلة البروتون ولكنها متعادلة الشحنة سميت النيوترون (Neutron) . وقد طورت البحوث والدراسات اللاحقة نظرية رذفورد وبموجبها فأن الذرة في بنيتها تتكون من :

1 - نواة مركزية تتمثل فيها كتلة الذرة وتشغل حيزا صغيراً (10^{-12} سم) من حجم الذرة البالغ (10^{-8} سم) تتركز فيه كافة الشحنات الموجبة . وتتألف النواة من :

أ) بروتونات (Protons) موجبة الشحنة (الشحنة + 1 ، الكتلة 1) .

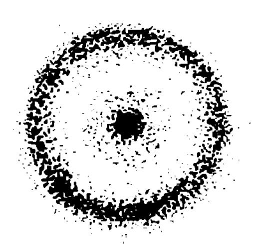
ب) نيوترونات Neutrons (الشحنة 0 ، الكتلة 1) .

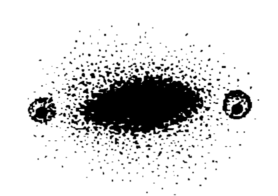
2 - الكترونات سالبة الشحنة (الشحنة -1 . الكتلة $\frac{1}{1836}$ من كتلة البروتون) تحتل الحيز الكائن خارج النواة وتدور حولها بسرع عالية تنتج عنها قوة طاردة توازن قوة الجذب الكهروستاتيكي بين النواة الموجبة والالكترونات السالبة

أن عدد الالكترونات في الذرة مساو لعدد البروتونات في نواتها ولهذا فان الذرة في حالتها الاعتيادية متعادلة كهربائيا .

وللالكترونات المتحركة بسرع عالية والمنتشرة في حجم كبير نسبياً حول النواة تأثير غيمة كروية . وليست هذه الغيمة موزعة بانتظام في الفراغ وانما تزداد كثافتها حول النواة الموجبة الشحنة وتقل كلما ازداد بعدها عن النواة . كما في الشكل (4) .

وتمثل كتلة البروتون المساوية لوحدة واحدة في الذرة الكتلة القياس التي تتم مقارنة كتلة الالكترون والنيترون معها .





الشكل رقم (4) الصورة الحديثة لذرة الهيدروجين حيث تحيط البروتون (النواة) غيمة مشحونة تمثل الاحتمالية الاعظم للمنطقة التي يمكن وجود الالكترون فيها

وتعتمد كتلة نواة الذرة على عدد البروتونات والنيوترونات التي تحتويها . والعدد الذري (Atomic Number) الذي يرمز له بالحرف (z) هو مجموع عدد البروتونات في نواة الذرة هو صفة مميزة وثابتة لكل عنصر يتسبب تغير عددها تغير العنصر . أما مجموع البروتونات والنيوترونات في نواة الذرة فهو ما ندعوه بالعدد الكتلي (Mass number) ويرمز له بالرمز (A) . وعلى عكس ثبات العدد الذري للعنصر فقد يكون لعدده الكتلي قيم متعددة كما سيتم شرحه فيما بعد . تعتمد الخواص الكيميائية للذرة الى حد كبير على الالكترونات التي يحتويها غلافها الخارجي . لذلك فأن جميع الذرات - ذرات العنصر الواحد - التي لها نفس العدد الذري لها نفس الخواص الكيميائية لاحتواء اغلفتها الخارجية على نفس العدد من الالكترونات .

تقاس الكتلة الذرية النسبية (Relative Atomic mass) بالغرامات وبما أن كتل الذرات منفردة صغير جداً لدرجة أن أثقل ذرة يقل وزنها عن (5×10^{-22}) غم لهذا كان من الانسب قياس كتلة الذرة بمقارنتها بكتلة ذرة قياس(Standard Atom) وقد اتفق على اختيار ذرة الكاربون التي كتلتها (12) وحدة ($^{12}_{6}C$) كذرة قياس . وتقاس الكتل الذرية للعناصر الباقية جميعاً نسبة الى $\frac{1}{12}$ من كتلة نظير الكاربون (12) (يحل مصطلح الكتلة الذرية النسبية محل الوزن الذري المستعمل في المصادر القديمة) . ووفقاً لهذه الأسس فأن الكتلة الذرية النسبية - الوزن الذري - يمكن أن تعرف

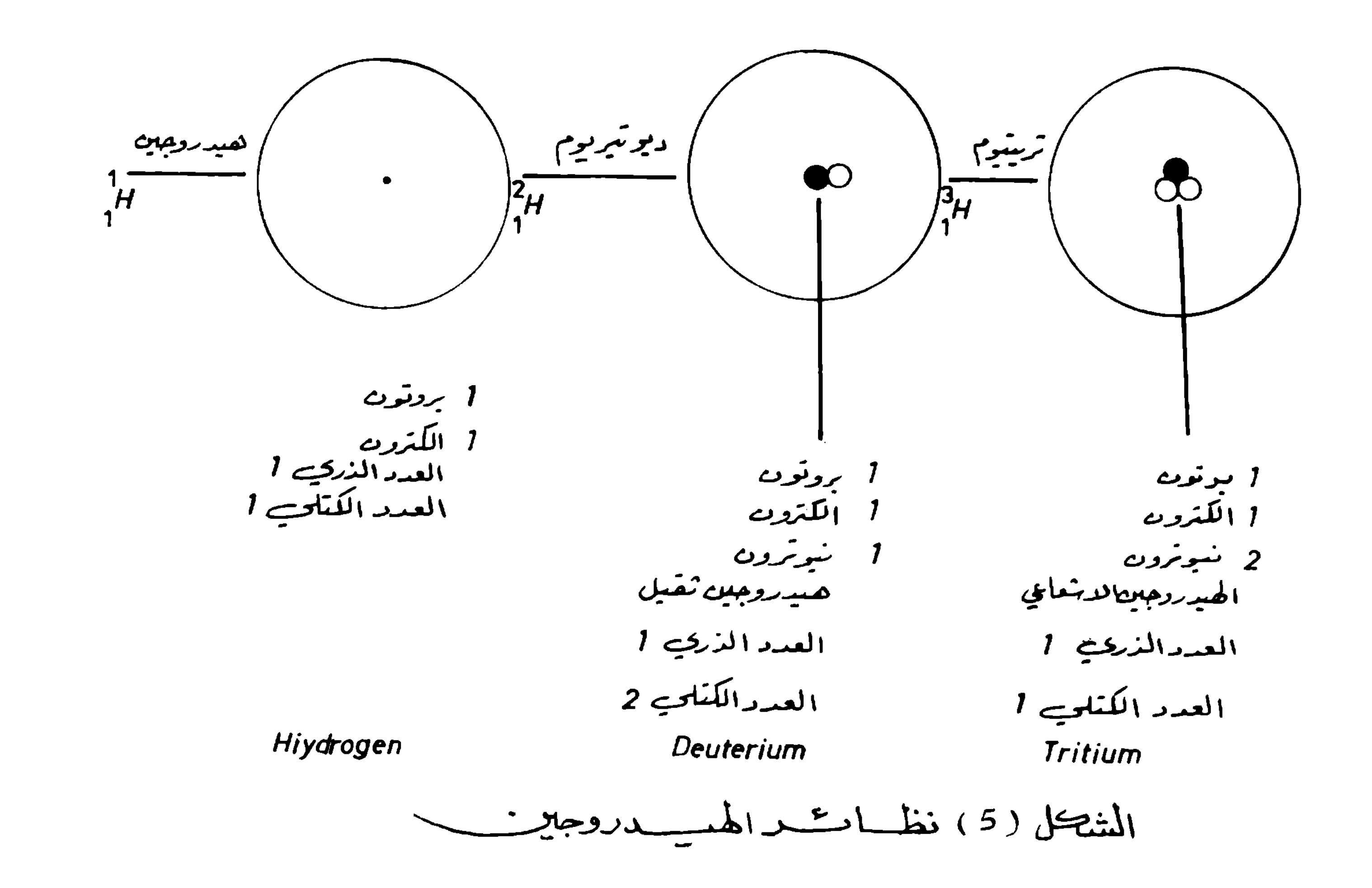
بكونها معدل وزن كتل نظائر العنصر قياساً لكتلة نظير الكاربون (12) بالضبط . ولأن الوزن الذري (Atomic weight) عدد نسبي لذلك ليست له وحدات قياس . واستمراراً للتعريف السابق فان جاز لنا القول بأن الوزن الذري للكبريت هو (32) فان

ذلك يعني بأن معدل كتلة ذرة الكبريت $\frac{32}{12}$ مرة أثقل من كتلة الكاربون ($^{12}_{6}C$) أي انها تساوي 32 أي ($\frac{32}{12} \times 12 = 32$) .

ولقدتم قياس الكتلة الذرية النسبية بدقة متناهية باستعمال الطرق الفنية الحديثة كمطياف الكتلة (Mass Spectrometer) وقد تبين من هذه القياسات والدراسات بأن أكثر العناصر لها نظيرين أو أكثر . وان الكتلة الذرية النسبية تأخذ بنظر الاعتبار مدى وفرة نظائر العنصر ويعود لنسبة وجودها الكسور العشرية لكتلة العناصر النسبية . فالكلور ذو الكتلة الذرية النسبية (35.5) يتكون من (75٪) من النظير ذو العدد الكتلي (35) و (25٪) من النظير ذو العدد الكتلي (37) .

ومع انعدام تأثير عدد النيوترونات داخل نواة الذرة على العدد الذري للذرة أو خواصها الكيميائية . غير أن لها تأثير على كتلة النواة . وحيث أن كتلة الذرة تعتمد على عدد البروتونات والنيوترونات في نواة الذرة وان كتلة البروتون والنيوترون تقرب من (1) فالمتوقع أن تكون الكتل الذرية النسبية للعناصر مساوية لاعداد صحيحة وهو عكس الواقع فالكتلة الذرية النسبية للنيتروجين (14.008) بدلاً من (14) و(35.457)للكلور بدلاً من (35) . وقد اكتشف أوستون (Aston) عام 1919 بان بعض العناصر التي تكون طبيعياً تحتوي ذرات متشابهة كيميائياً غير أنها مختلفة الوزن قليلاً . وتبين أن اختلاف وزن الذرات ناتج عن اختلاف عدد النيوترونات في ذرات هذه العناصر الموجودة بنسب محدودة في الطبيعة .

ففي الوقت الذي يكون فيه العدد الكتلي للكاربون الذي عدده الذري (6) ونسبة وجوده (98.93٪) في الطبيعة مساوية (6+6 =12) لاحتوائه على (6) بروتونات و(6) نيوترونات فان العدد الكتلي للكاربون المتكون من (6) بروتونات و(7) نيوترونات ونسبة وجوده في الطبيعة (1.07٪) مساوياً (6 + 7=13)،تسمى ذرات العنصر الواحد المحتوية على عدد مختلف من النيوترونات نظائر (Isotopes) العنصر وتعرف عادة بأنها ذرات العنصر الواحد التي لها نفس العدد الذري (Z) وعدد كتلي (A) مختلف . وللهيدروجين ذو العدد الذري (1) كما يظهر في الشكل (5) يتكون اساساً من النظير ($^{1}_{1}H$) غير أن هناك كمية صغيرة من النظير ($^{2}_{1}H$) المعروف باسم الديوتيريوم (Deuterium) وكمية قليلة جداً لنظير الهيدروجين الاشعاعي ($^{3}_{1}H$) المسمى تريتيوم (Tritium) .



الشكل (5) نظائر الهيدروجين

فلتمييز عنصر من العناصر يستخدم رمزاً كيميائياً (Chemical symbol) يتكون من حرف واحد مثل رمز الكاربون (C) أو من حرفين (Ag) للفضة اضافة لذلك يستخدم الرمز الكيميائي للدلالة على كمية معينة منه فقد يعني (Hg) ذرة واحدة من الزئبق أو مولاً واحداً أو (200·5) غراماً منه وقد الحق بهذا الكتاب جدولاً يتضمن الأعداد الذرية والأعداد الكتلية والتركيب الألكتروني .

واذا ما كانت هناك حاجة الى العدد الذري والعدد الكتلي ليظهر مع الرمز الكيميائي للعنصر فانه من الافضل كتابة هذين الرقمين في مقدمة الرمز الكيميائي كالاتي : -

الرمز الكيميائي $\frac{\text{العدد الكتلي}}{\text{العدد الذري}}$ أو $^{A}_{Z}X$

مثلاً ($^{12}_{6}C$) و $^{23}_{11}Na$

وقد بينت الدراسات اللاحقة دوران الالكترونات حول النواة بمستويات طاقة (Energy levels) متميزة ومحددة لكل ذرة ويمكن تصورها كغيمة سالبة الشحنة حول النواة سميت بالمدارات (orbits) أو الاغلفة الالكترونية Electron Shell) وتحددها قيم العدد الكمي الرئيسي أو الأساسي (Principle quantum number (n)) وان هذه المستويات او الاغلفة التي تحدد حجم الذرة تتكون من مستويات طاقة ثانوية يحدد شكلها العدد الكمي الثانوي (Subsidary quantum number (l)) في حين تعين قيم العدد الكمي المغناطيسي (Magnetic quantum Namber (m)) عدد هذه المستويات واتجاهاتها في فضاء الذرة مكونة مايسمى الاوربتالات (orbitals) ويشير العدد الكمي البرمي (Spining quantum Number) (s)) لاتجاه المجال المغناطيسي المتسبب عن حركة الالكترونات المشحونة حركة برمية فقيمته اما ان تكون سالبة $\left(-\frac{1}{2}\right)$ او موجبة $\left(+\frac{1}{2}\right)$

وقد وجد ان الاوربتال لايمكن ان يشغله كحد أقصى اكثر من الكترونين متعاكسين في برمهما . ومن هنا فليس هناك الكترونان في ذرة واحدة يمكن ان يكون لهما نفس الاعداد الكمية الاربعة ويستنتج من هذا عمليا بأن جميع الالكترونات وفي أية ذرة يجب ان تكون متميزة عن بعضها . واضافة لهذه الحقائق فان قاعده هوند (Hund Rule) تشير

الى ان الالكترونات تفضل اشغال الاوربتالات المتساوية في الطاقة بصورة فردية قبل ان تزدوج فيها .

وتتسع أغلفة الذرة تبعاً لقيم الاعداد الكمية الاربعة على الكترونيين في المدار الاول و(8). الكترونات في المدار الثاني و (18) الكترونا في المدار الثالث و (32) في المدار الرابع و .(50) . الكترونا في المدار السادس وهكذا . وعموماً فان عدد الالكترونات في كل مدار مملوء يمكن ان يعبر عنه بالصيغة ($2n^2$) . حيث (n) هو رقم المدار كما موضح في الجدول (2)

ويتضح من الجدول (2) بأن الألكترونات تترتب في مداراتها وفق نظام معين بحيث يتسع مستوي الطاقة الى عدد من المدارات الثانوية التي تتسع لعدد معين من الأوربتالات التي تحتوي على عدد معين من الألكترونات كحد أقصى بغض النظر عن مستوى الطاقة حيث يتبين بأن اوربتالات (S).في مستويات الطاقة لاتتسع الا لألكترونين وفي نفس الوقت فأن اوربتالات .(P) لاتتسع لأكثر من ستة واوربتالات (d) تتسع لعشرة و (f) تتسع لأربعة عشر دون أن يكون لرقم المدار أي تأثير على هذه السعة .

ويعتبر العنصر خاملاً كيميائياً عندما يحتوي مداره الخارجي الكترونين كما في ذرة الهليوم وثمانية الكترونات كما في النيون وتميل العناصر لمثل هذا الغلاف استكمالاً لما تحتويه أو تفقد ما لديها لتصبح غير فعالة . ومع أنه لم يستكمل الجدول السابق كافة الأغلفة التي يتوقع وجودها نظرياً الا انه وجد بأن بعض الأغلفة تحتوي كحد أعلى على عدد أقل مما يفترض أن تحتويه . حيث وجد في الغلاف الخامس (32) الكتروناً بدلاً من (50) . وفي الغلاف السادس (9) الكترونات بدلاً من (72) وفي الغلاف السابع الكترونين بدلاً من (98) مما يعطي الأنطباع بأن العناصر ذات الأعداد الذرية العالية يمكن أن يكون لها الكترونات في جميع اوربتالاتها في حين تتوزع الألكترونات في العناصر ذات الأعداد القليلة في اوربتالاتها الداخلية موزعة حسب سعة كل غلاف .

أن طاقات الأوربتالات لمدار ثانوي لعدد كمي رئيسي متساوية سواء كان للمدار الثانوي (p) أو (d) وعليه فأن المفروض أن تتوزع الألكترونات في ذرات العناصر ابتداء من ذرة الهيدروجين والى نهاية الجدول الدوري بالتسلسل المعروف وفقاً لأزدياد رقم المدار (n) غير أن بعض الشذوذ ظهر نتيجة لكون طاقات بعض الأوربتالات تكاد تكون متساوية في مستويات الطاقة العالية رغم اختلاف قيم العدد الكمي (l) اذ يحتل

الغلاف (shell	n	l	الاوربتال	m	S	مجموع الكترونات كل اوربتال	المجموع الكلي في المدار	$2n^2$
K	1	0	1s	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	2	$2 \times 1^2 = 2$
L	2	0	2s	0	$+ \frac{1}{2}$	2	8	$2 \times 2^2 = 8$
		1	2p	+ 1, 0, − 1	$\pm \frac{1}{2}$	6		
M	3	0	3s	0	$+ \frac{1}{2}$	2		
		1	3p	+ 1, 0, − 1	$\pm \frac{1}{2}$	6	18	$2 \times 3^2 = 18$
		2	3d	+ 2, + 1, 0, − 1, − 2	$+ \frac{1}{2}$	10		
N	4	0	4s	0	$+ \frac{1}{2}$	2		
		1	4p	+ 1, 0, − 1	$\pm \frac{1}{2}$	6		
		2	4d	+ 2, + 1, 0, − 2, − 2	$\pm \frac{1}{2}$	10	32	$2 \times 4^2 = 32$
		3	4f	+ 3, + 2, + 1, 0, − 1, − 1, − 3	$\pm \frac{1}{2}$	14		
O	5	0	5s	0	$\pm \frac{1}{2}$	2		
		1	5p	+ 1, 0, − 1	$\pm \frac{1}{2}$	6		
		2	5d	+ 2, + 1, 0, . 1, − 2	$\pm \frac{1}{2}$	10	50	$2 \times 5^2 = 50$
		3	5f	+ 3, + 2, + 1, 0, 1, − 2, − 3	$\pm \frac{1}{2}$	14		
		4	5g	+ 4, + 3, + 1, 0, − 1, − 2, − 3, . 4	$\pm \frac{1}{2}$	16		

جدول (2)

الحد الاعلى لما تحتويه الاغلفة الخارجية للذرات .

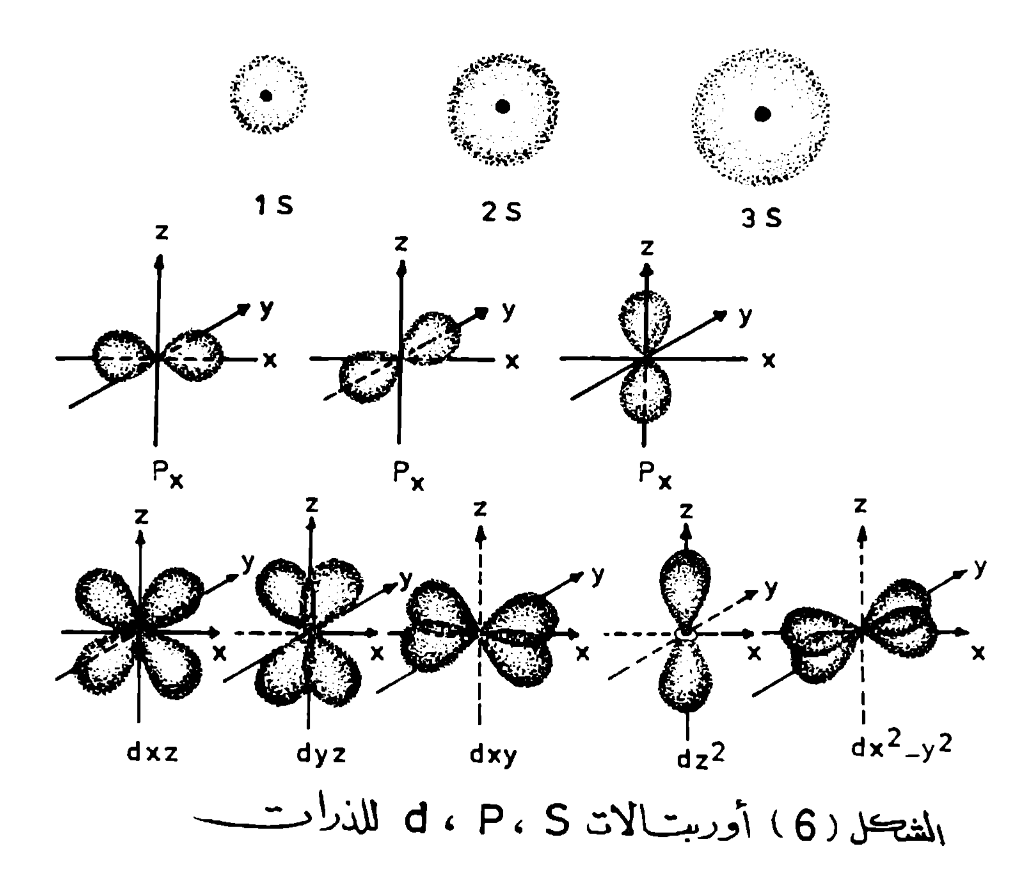
(4 s) . موقعا قبل (3d) ويحتل (5s) موقعه قبل (4f , 4d). يكون تسلسل مستويات الطاقة للاوربتالات المختلفة لذرة الهيدروجين حسب الترتيب التالي .
1s < (2s = 2p) < (3s = 3p = 3d) . وفي الذرات المتعددة الالكترونات كذرات العناصر الأخرى فأن مستوى الطاقة لأي اوربتال لايبقى كما هوعليه في ذرة الهيدروجين وأنما تتغير تبعاً لتغير العدد الذري للعنصر بسبب حجب الألكترونات لبعضها البعض ولغرض ايجاد الترتيب الالكتروني تفصيلاً لعنصر ما يستخدم التسلسل التالي :

1s , 2s , 2p , 3s , 3p , 4s , 3d , 4p , 5s , 4d , 5p, 6s , 6p , 7S

ويطلق اسم البناء الألكتروني على قاعدة ايجاد الترتيب الألكتروني للعناصر بأضافة بروتون الى نواة العنصر والكترون خارج النواة . وعلى ضوء ذلك تملاء أوربتالات ذرة العنصر وفقاً لحدها الأقصى اللازم لثباتها مع ملاحظة بأن المدارات الخارجية تكون أكثر استقراراً بتلك الحالات التي تكون فيها هذه الأوربتالات مملوءة أو نصف مملوءة او فارغة .

أن المدارات الأقرب للنواة ذات مستويات طاقة أوطأ من طاقة المدارات الأبعد عن النواة ولهذا فأن الالكترونات تملأ هذه المدارات أولاً ولأنها الأقرب للنواة فأن من الصعب ازاحة الكتروناتها . وعندما يمتلىء المدار الأول بالكترونين فأن بقية الألكترونات تدخل في المدار الذي يليه – الثاني – حتى يمتلىء وعندها تدخل الألكترونات المدار الثالث وهكذا . وفي نموذج الغيمة المشحونة (Charge – cloud picture) الشكل (4) للذرة يمكن تصور الألكترونات على شكل سحابة لتيار Cloud Electricity ذات أشكال مختلفة (Different Shape) (كأن تكون اوربتالاتها كروية متناسقة مثل اوربتالات (S) أو ذات فصين بأتجاه المحاور الرئيسية Z , Y , X مثل اوربتالات (P) أو ذات اربعة فصوص مثل أوربتالات (d) ولكل سحابة مشحونة من هذه السحب التي تسمى الأوربتالات(orbitals) طاقة محددة على ضوء منها تتحدد طاقة الألكترون وموقعه في الذرة كما أنها تحدد مستويات الطاقة التي يمكن أن يدخلها الألكترون . كما في الشكل (6) ادناه .

والآن من الممكن اعطاء التركيب الألكتروني لمجموعة من العناصر وفقاً للتوزيع الألكتروني والعدد الذري لستة وثلاثين عنصراً كما في الجدول . (3)



الشكل (6) أوربتالات S ، P ، d للذرات

يمكن من الجدول (3) ملاحظة النقاط الاساسية التالية :

1 - تضاف الالكترونات الى المدار الخارجي للعناصر الـ (18) الاولى حتى يمتلأ المدار تماما .

2 - ان المدار الداخلي يمتلىء عندما يحتوي على الكترونين . وهذا يحدث أولا في عنصر الهيليوم الذي عدده الذري (2) .

3 - الليثوم Li (عدده الذري 3) هو أول عنصر يحتوي على الكترون واحد في المدار الثاني . ويمتلأ هذا المدار تماما عندما يحتوي على ثمانية الكترونات كما في عنصر النيون Ne الذي عدده الذري (10) .

4 - يتشبع المدار الثالث بـ (18) الكترون . وتبدأ الالكترونات باشغال المدار الرابع قبل تمام امتلاء المدار الثالث . فعنصر البوتاسيوم (عدده الذري 19) يحتوي الكترون واحد في المدار الرابع و (8) الكترونات في المدار الثالث

الجدول (3) التركيب الالكتروني للعناصر من الهيدروجين حتى الكربتون

العنصر	العدد الذري	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	عدد الالكترونات الغلاف الخارجي للعنصر
		عدد الالكترونات في اوربتالات المدار										
H	1	1										1
He	2	2										2
Li	3	2	1									1
Be	4	2	2									2
B	5	2	2	1								3
C	6	2	2	2								4
N	7	2	2	3								5
O	8	2	2	4								6
F	9	2	2	5								7
Ne	10	2	2	6								8
Na	11	2	2	6	1							1
Mg	12	2	2	6	2							2
Al	13	2	2	6	2	1						3
Si	14	2	2	6	2	2						4
P	15	2	2	6	2	3						5
S	16	2	2	6	2	4						6
Cl	17	2	2	6	2	5						7
Ar	18	2	2	6	2	6						8
K	19	2	2	6	2	6		1				1
Ca	20	2	2	6	2	6		2				2
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2				3
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2				4
V	23	2	2	6	2	6	3	2				
Cr	24	2	2	6	2	6	4	1				6
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2				7
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2				8
Co	27	2	2	6	2	6	7	2				9
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2				10
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1				11
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2				12
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1			13
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2			14
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3			15
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4			16
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5			17
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6			18

5 – ان الالكترون (24) في Cr لايدخل الاوربتال 3d وفقا لقاعدة اشغال الاوربتالات وانما ينتقل معه الكترون من الاوربتال 4s ليصبح مجموع مايحتويه الاوربتال (3d) S: الكترونات والكترون واحد في الاوربتال 4s الذي كان تام الامتلاء في عنصر الفناديوم (يحتوي الكترونين) . وكما ظهر لاحقا فان الترتيب الالكتروني الوارد في الجدول اكثر ثباتا مما لو أحتوى الـ 4s على الكترون والـ 3d على اربعة باعتبار ان اوربتالات الترتيب الاول اكثر ثباتاً لانها نصف مشبعة على عكس الثانية .

6 – ان الحد الاعلى للالكترونات في المدار الخارجي لايزيد على (8) الكترونات .

الجدول الدوري Periodic Table

صنفت العناصر . تاريخيا . منذ اكتشاف المعادن الى صنفين رئيسين هما :

أ – المعادن النادرة Noble metals وتشمل الذهب Au والفضة Ag .

ب – المعادن الاعتيادية base metals وتشمل النحاس والحديد والرصاص وغيرها .

وأعيد تصنيف العناصر بعد أن وضع دالتن نظريته الذرية فصنفت أيضاً الى صنفين أساسين :

1 – الفلزات metals وهي مجموعة العناصر التي تتصف أو تتميز ببريقها ومرونتها وصلابتها وتوصيلها الجيد للحرارة والكهربائية وقاعدية محاليل اكاسيدها .

2 – اللافلزات Non – Netals وهي عناصر تمتاز بأنها هشة وليس لها بريق اضافة الى ضعف توصيلها للحرارة والكهربائية وحامضية محاليل اكاسيدها . غالبيتها غازية في الظروف الاعتيادية .

غير أن هذا التصنيف لم يعمر طويلاً بسبب تدرج خواص العناصر من الخواص المميزة للفلزات الى الخواص المميزة للافلزات . ثم صنفت العناصر الى مجاميع ثلاثية بالاستناد للعلاقة بين صفات هذه العناصر ووزنها الذري بحيث يكون الوزن الذري لاحد هذه العناصر الثلاثة مساوٍ تقريباً للمعدل الحسابي للوزنين الاخرين كالتالي :

Li	6 . 940	
Na	22. 997	23. 3
K	39. 100	
Ca	40. 08	
Sr	87. 63	88. 7
Ba	137.	

وقد سميت هذه الثلاثيات بثلاثيات دوبراينر Dobreiner غير أن هذا التصنيف أهمل أيضاً لعدم استطاعته من التوصل لاكثر من اربع مجموعات .

ثم جرت محاولة نيولاندز Newlands عام 1863 الذي رتب العناصر المعروفة في وقتها وفقاً لتسلسل اوزانها الذرية حيث نلاحظ أن العنصر الثامن يشابه العنصر الاول ويعود التشابه متكرراً في العنصر السادس عشر وهكذا وقد سمي هذا القانون بقانون الثمانية لنيولاندز Newland's Octaves . ومع أن جدول نيولاندز أظهر بأنه العناصر المتشابهة ولحد عنصر الكالسيوم تقع في نفس الدورة Period أو المتسلسلة Series غير أنه فشل في ترتيب العناصر التي تعقب الكالسيوم .

واستنادا للقانون الدوري Periodic law الذي ينص بأن لصفات وخواص العناصر ومركباتها علاقة بأوزانها الذرية . صمم العالم الروسي مندليف Mendeleev عام 1869 جدولاً رتبت فيه العناصر وفقا لازدياد أوزانها الذرية ابتداء من عنصر الهيدروجين فأظهرت تنظيما دوريا ترتبت وفقا له بست دورات Periods أفقية وسبع مجاميع groups أو عوائل Families عمودية تتشابه في خواصها الكيميائية . وباستعمال هذا الجدول استطاع مندليف التنبؤ بوجود عدد من العناصر غير المكتشفة في وقته مثبتا صفاتها وتاركا موقعاً لها في جدوله . وعمل مندليف على تحسين جدوله فأضاف مجموعة ثامنة ضمت عناصر الحديد والمنغنيز والكوبلت والنيكل لعدم وجود تشابه بينها وبين عناصر المجموعة التي احتوتها ولانه لاحظ عدم تشابه جميع العناصر الواقعة ضمن الزمرة الواحدة في خواصها الكيميائية فقد قسم كل زمرة من هذه الزمر الى عائلتين هما عائلة أ (a) وعائلة ب (b) ثم اكتشفت الغازات النادرة nobie gases بعد أن نشر مندليف جدوله فصنفت هذه العناصر ضمن زمرة خاصة اعطيت الرقم (صفر 0) .

ان الجدول الدوري المتطور لمندليف يظهر العناصر مرتبة بسبع دورات أفقية وثمان مجاميع عمودية . تحتوي الدورة الاولى على عنصرين فقط. وفي حين تضم الدورتين الثانية

والثالثة ثمانية عناصر لكل منها وتدعيان بالدورات القصيرة Short Periods ولها مدار واحد غير ممتلىء فإن الدورات الرابعة والخامسة والسادسة المسماة بالدورات الطويلة long Period اما فتحتوي على مجموعة اضافية additional Set من العناصر تعرف بالعناصر الانتقالية وتتألف الدورتين الرابعة والخامسة من (18) عنصرا ومع انهما يبتدأن بنفس طريقة الدورة الثانية والثالثة غير انهما يحتويان على عشرة عناصر مختلفة اختلافاً واضحاً . تبدأ هذه العناصر بالسكانديوم Scandium (عدده الذري 21) الى الزنك Zn (العدد الذري 30). أما العناصر العشرة المختلفة للدورة الخامسة فتبدأ بالياتريوم Yuterium (عدده الذري 39) ومنتهية بالكادميوم Cadimium cd (عدده الذري 48) اما الدورة السادسة التي هي اطول الدورات فتحتوي على 32عنصراً خمسة عشر منها المعروفة بأسم العناصر الترابية النادرة . وينتهي الجدول بالدورة السابعة التي تظهر غير كاملة بأحتوائها على عناصر الأكتنيدات التي لم يكتشف بعضها .

تحتوي المجاميع العمودية في جدول مندليف العناصر الأكثر تشابها في سلوكها الكيميائي . وأن المجموعة صفر الموجودة في النهاية اليمنى من الجدول الدوري والتي تحتوي على عناصر غير فعالة في الظروف الأعتيادية فأنها لاتشترك في التفاعلات الكيميائية في مثل هذه الظروف كما يتضح ذلك من تركيبها الألكتروني المبين في الجدول (4) .

الجدول (4) التركيب الالكتروني للغازات النبيلة

العدد الذري	اسم العنصر	رمز العنصر	رقم المدار 1	2	3	4	5	6
2	Helium	He	2					
10	Neon	Ne	2	8				
18	Argon	Ar	2	8	8			
36	Keypten	Ke	2	8	18	8		
54	Xenon	Xa	2	8	18	18	8	
86	Radon	Ra	2	8	18	32	18	8

وتدعى هذه المجموعة غير الفعالة كيميائياً بالغازات النبيلة Noble gases حيث يكون المدار الخارجي لكل عنصر من هذه العناصر مشبعاً كما في حالة الهليوم والنيون والأركون والكريتون والزينون والرادون – يحتوي الهليوم على الكترونين في مداره المشبع أما الأخريات فتحتوي ثمانية الكترونات – حيث يتبين من تركيبها الألكتروني بأن هذه العناصر مستقرة كيميائياً . فأن بقية المجاميع قد قسمت الى عائلتين هما .(a) و (b) ـ وتضم كلا منها مجموعة العناصر التي هي أكثر تشابهاً كيميائياً مع بعضها مما هو الحال مع المجموعة ككل . ولهذا نجد مجموعة العناصر القلوية Alkali metals التي تشغل النهاية اليسرى من الجدول الدوري ويحتوي مدارها الخارجي على الكترون واحد كما هو واضح من الجدول (5) في الطائفة Ia تتشابه مع بعضها في حين أن Cu و Ag و Au التي تتشابه مع المجموعة الأصل في تكافؤهاتها تقع في الطائفة Ib لكونها تتشابه مع بعضها أكثر مما تتشابه مع المجموعة Ia .

الجدول (5) التركيب الألكتروني للفلزات القلوية

العدد الذري	اسم العنصر	رمزه	رقم المدار					
			1	2	3	4	5	6
3	Lithium	Li	2					
11	Sodium	Na	2	8	1			
19	Potassium	K	2	8	8	1		
37	Rubidium	Rb	2	8	18	8	1	
55	Caesium	Cs	2	8	18	18	8	1

وتعتبر المجموعة السابعة التي تحتوي على(7) الكترونات في مدارها الخارجي كما يتضح من الجدول (7) وتدعى الهالوجينات من المجموعات المهمة التي لمركباتها مع عناصر الطائفة الاولى اهمية خاصة .

الجدول (7) التركيب الالكتروني للهالوجينات

العدد الذري للعنصر	اسم العنصر	رمز العنصر	رقم المدار					
			1	2	3	4	5	6
9	Fluorine	F	2	2				
17	Chlorine	Cl	2	2	7			
35	Bromine	Br	2	8	18	7		
53	Iodine	I	2	8	18	18	7	
85	Astatie	At	2	8	18	32	18	7

ومع أن جدول مندليف يعبر عن كثير من سلوك العناصر . غير أنه ضم الكثير من النقائص التي منها :

1 - ان للهيدروجين صفات لاتسمح بأن يكون له أي مكان في المجاميع الثمان للجدول لانه يظهر تكافؤاً احادياً موجباً (+ 1)عندما يتحدمع الاوكسجين مكوناً الماء مما ادى الى وضعه في المجموعةالاولى على أن صفاته اللافلزية وتكوينه أيون الهيدروجين السالب (H^-) في الهيدريدات مثل LiH حتم وجوده في المجموعة السابعة

2 - أن الجدول يظهر علاقات ليس من الضروري وجودها . وفيما عدا التكافؤ المشترك لعناصر المجموعة الواحدة فان هناك قليل من التشابه بين عناصر عائلتي المجموعة الواحدة فالتكافؤ الاحادي للنحاس لايبرر وجوده في المجموعة الاولى لانه يسلك في الكثير من الاحوال ثنائي التكافؤ بما يبرر وجوده في الطائفة IIb .

3 - ان مجموعتا عناصر اللانثنايدات والاكتنايدات لايمكن أن يتضمنها جدول مندليف لان ادخالها يسبب اخلالاً في أهمية تصنيف العناصر وفعاليته ولذلك حذفت من الجدول ووضعت في محل تحته .

4 - وجود ثلاث مجاميع في المجموعة (VIII) في حين ان Fe و Ni و Co الموجودة في هذه المجموعة لاتظهر هذا التكافؤ الا في الحالات النادرة .

5 - لاوجود لخط فاصل بين الفلزات واللافلزات

وبعد اكتشاف موسلي Moseley للعدد الذري للعنصر الذي وجد بأنه يساوي مجموع الشحنات الموجبة في نواة العنصر فقد جرت محاولات متطورة ومتعددة لاعتبار أن صفات العناصر ومركباتها وخواصهما دالة دورية لاعدادها الذرية باعتبار أن الصفات الكيميائية تعتمد اساساً على الكترونات المدار الخارجي . ووجد أن تصنيف العناصر على اساس من تركيبها الالكتروني هو الأفضل . وتمشياً مع هذا المبدأ فقد وضعت عدة جداول من احسنها ذلك الذي وضعه ايكنجر Fichinger كما مبين في الجدول (6) . الذي من مظاهره :

1 - الاشارة للاعداد الكمية الاساس السبعة بالارقام 1 , 2 , 3 , ... , 7 , كما اشير بالحروف f , d , p , s للاوربتالات التي تدل أن للعنصر الواقع تحتها العدد المحدد من الكتروناتها حسب موقعه في الجدول .

2 ان موقع العنصر يشير لعدد الالكترونات التي يحتويها وهي تقع في أوطأ مستوى طاقة فللكلور مثلاً 17 الكتروناً جميعها تمثل السبعة عشر موقعاً لاوطأ طاقة مرتبة وفقاً لما سبق وبيناه في توزيع الالكترونات .

3 - يستثنى من الترتيب الالكتروني الذي سبق الحديث عنه Cr و Cu وأمثالهما حيث تشير العلامة الى انتقال أحد الكترونات المدار الخارجي الى الاوربتال الداخلي راجع الجدول 3 . أما اذا كانت هناك علامتين فيعني انتقال الكترونين من المدار الخارجي الى الداخلي .

4 - تحتوي العناصر التي الى يسار الحد الفاصل (عنصرين) على الكترون واحد كما في الهيدروجين ويكون الازدواج في العناصر التي الى يمين هذا كما في الهليوم وبالنسبة للاوربتال P فان ذرات العناصر B ، N تحتوي الكترونات مفردة ويبدأ ازدواجها في ذرات O ، Ne حيث يتكامل اوربتال المدار الخارجي P .

5 - ان هناك خطأ واضحاً يفصل بين الفلزات واللافلزات يبدأ بالبورون مروراً بالسيليكون والزرنيخ والتيليروم والاستاتين التي جميعها لافلزات في حين تكون العناصر التي تحتها هي الفلزات .

6 - ان الهيدروجين والهليوم قد ازيحا من مكانهما للدلالة بأنهما لايعودان للقلويات I ولعائلة القلويات الترابية II وقد رتبت العناصر الممثلة Repres & ntative elements بصورة عمودية واحتلت الفلزات المترابطة Related Metals

الجدول (6 أ) الترتيب الالكتروني للعناصر

ATOMIC STRUCTURE CHART OF THE ELEMENTS

PERIODS (horizontal)	The Representative Elements — s	The Representative Elements — p	The Related Metals — d	The Similar Metals — f
1	H He			
2	Li Be	B C N O F Ne		
3	Na Mg	Al Si P S Cl Ar		
4	K Ca	Ga Ge As Se Br Kr	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn	
5	Rb Sr	In Sn Sb Te I Xe	Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd	
6	Cs Ba	Tl Pb Bi Po At Rn	La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg	Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
7	Fr Ra		Ac	Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lw
	العناصر الممثلة		العناصر المترابطة	العناصر المتشابهة

SHELLS (slanting)

INCREASING ENERGY

الالكترونات تملأ مستويات الطاقة بحسب الأعداد الذرية للعناصر. ويشير المثلث (ج) فوق رمز بعض العناصر الى انتقال الكترون من مستوى طاقة عالية الى مستوى طاقة أوطأ غير شبع بالالكترونات. اذا وجد مثلثان فوق رمز العنصر فان ذلك يشير الى انتقال الكترونين. الخط فوق رمز بعض العناصر يشير الى أنها لا فلزات.

الكترون من مستوى طاقة عالية إلى مستوى طاقة أوطأ غير مشبع بالالكترونات. إذا وجد مثلثان فوق رمز العنصر فان ذلك يشير

الجدول (6 ب) الجدول الدوري للعناصر

								1 H 1.00797										INERT GASES
R1	R2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	R2'	R3	R4	R5	R6	R7	2	2 He 4.0026
3 Li 6.939	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.01115	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	2 8	10 Ne 20.183
11 Na 22.9898	12 Mg 24.312											13 Al 26.9815	14 Si 28.086	15 P 30.9738	16 S 32.064	17 Cl 35.453	2 8 8	18 Ar 39.948
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.909	2 8 18 8	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.870	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9044	2 8 18 18 8	54 Xe 131.30
55 Cs 132.905	56 Ba 137.34	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)	2 8 18 32 18 8	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)																
		Lanthanide Series		58 Ce 140.12	59 Pr 140.907	60 Nd 144.24	61 Pm (147)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.924	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
		Actinide Series		90 Th 232.038	91 Pa (231)	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (249)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lw (257)	

وسط الجدول حيث يظهر التقارب في الخواص افقياً ولربما كان اكثر أهمية كما هي الحال بين Ni , Co , Fe والفلزات البلاتينية . وتسود العلاقات افقياً في الجزء الأيمن (الفلزات المتشابهة Similar clements) من الجدول الذي يضم اللانثنايدات والاكتنيدات .

تستخدم صفة الدورية . التي تعتمدها جداول تصنيف العناصر في الدلالة على ظهور صفة معينة لهذه العناصر واختفائها لتعود للظهور مرة اخرى في فترات متقطعة وثابتة . ولايظهر لنا ترتيب العناصر وفقا لازدياد اعدادها الذرية دورية خواص العناصر الكيميائية فحسب وانما دورية خواصها الطبيعية وتركيبها الالكتروني وعدد الألكترونات التي يحتويها المدار الخارجي لذراتها . وبمعنى آخر فان مميزات العناصر التي تعتمد الترتيب الألكتروني لذراتها هي التي تظهر دورية علاقتها مع العدد الذري . ومن بين هذه الصفات مايلي :

« الحجب Sheilding » ويقصد منه حجب التأثير المباشر والكامل لشحنة نواة الذرة المتعددة الألكترونات على الألكترون الخارجي لها أو أي الكترون معين آخر . فالشحنة المؤثرة للنواة Effective Nuclear Charge التي يحس بها الألكترون الخارجي لذرة الليثيوم يختلف عن الشحنة المؤثرة على الكترون الصوديوم والبوتاسيوم في المجموعة الواحدة باعتبار ان هذا الألكترون يزداد بعداً عن النواة بازدياد العدد الذري – ازدياد عدد المدارات – كما أن الكترونات الأغلفة الداخلية المتزايدة تعمل على حجب هذا الألكترون عن التأثير المباشر والكامل لشحنة النواة وبالتالي فان هناك زيادة طفيفة في الشحنة المؤثرة للنواة على عكس ماتظهره عناصر الدورة الواحدة من زيادة مطردة في الشحنة المؤثرة للنواة بالنظر لازدياد شحنات النواة بازدياد العدد الذري الذي يقابله زيادة في عدد الألكترونات ضمن نفس المدار (قيمة n ثابتة) حتى تمام امتلائه .

وجهد التأين Ionization potential الذي يعرف بأنه الحد الادنى من الطاقة اللازمة لفقدان ذرة العنصر الحرة في حالتها الغازية وأوطأ مستوى طاقة لها الكترون واحد ويدعى تمييزاً عن غيره بجهد التأين الاول *First Ionization Potential*
أما فقدان الايون الناتج من تأين الذرة الاول فيدعى جهد التأين الثاني *Second Ionization Patential* ومن الضروري التنبيه الى أن مجرد ذكر طاقة تأين عنصر دون تحديد لدرجته انما يقصد فيه جهد التأين الاول الذي يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :

$$X_{(g)} - 1\bar{e} \rightarrow X^{+}_{(g)}$$

وتخضع صفة الالفة الالكترونية Electron affinity للدورية ايضا وتعرف بالطاقة المتحررة من اتحاد ذرة غازية متعادلة في أوطأ مستوى طاقة لها مع الكترون لتكوين الايون السالب الغازي في أوطأ مستوى طاقة له . ويمكن التعبير عن الالفة الالكترونية أو الميل الالكتروني كما يسمى احيانا – بالتفاعل التالي :

$$X_{(g)} - 1\bar{e} \rightarrow X^{-}_{(g)} + E$$

وبصورة عامة فان العناصر التي تحتوي أغلفتها الخارجية على 7 ، 6 (مجموعة الاوكسجين والهالوجينات) الكترونات تظهر ميلا الكترونيا أوالفة الكترونية عالية لغرض اكمال مدارها الخارجي بما يماثل في تركيبه الالكتروني المدار الخارجي لاحد الغازات النادرة . وكلما ازدادت قيمة الالفة الالكترونية للعنصر كلما كانت قابلية اكتسابه للالكترون اكثر وقوة أكسدته أعلى . أما العناصر التي تحتوي مداراتها الخارجية على 1، 2، 3 الكترونات فان لها القابلية على التأين مكونة ايونات موجبة الشحنات لغرض الحصول على مدار خارجي شبيه بالغلاف الخارجي لاحد العناصر النادرة الاسبق أو التالي له . ومن هنا فان العناصر التي تشغل الجهة اليمنى – عدا العناصر النادرة – لها الفة كيميائية عالية لاكتساب الكترونات – وتكوين ايونات سالبة – تفقدها بسهولة العناصر التي تشغل الجهة اليسرى – بشكل عام – من الجدول الدوري مكونة ايونات موجبة لانها تتصف بجهد تأينها الموجب ومن اتحاد هذه الايونات السالبة والايونات الموجبة بتجمعات وترتيبات معينة ومحدودة تتكون المركبات البلورية الصلبة .

- أما كهروسلبية العناصر أو السالبية الكهربائية للعناصر " Electronegativites of Elements " . فتعرف بكونها قوة ذرة العنصر في جزيئته لجذب أو اكتساب الالكترونات نحوها . ومن هنا فان تأين الذرات والفتها الالكترونية تمثلان نوعين من التعبير الكمي لكهروسالبية العناصر حيث يمكن تحديد قيمتها على ضوء من قيمة جهد التأين والالفة الالكترونية لذرة العنصر ذاته . وقد استخدم بولنك pauling كهروسلبية العناصر لتفسير كون طاقة الاصرة التساهمية بين ذرتين مختلفتين A – B تكون دوماً أعلى من تلك المحسوبة على اساس المتوسط الحسابي أو المتوسط الهندسي للاواصر B – B, A – A . وللدلالة على ذلك فان جزيئه HCl و H_2O تحتوي زوجاً من الالكترونات المشتركة بينهما تقعان على بعدين غير متساويين من ذرة الكلور والهيدروجين بما ينشأ عنه تكوين الآصرة المستقطبة التي سيتم بحثها فيما بعد .

ولغرض تمثيل الكترونات الغلاف الخارجي لذرات العناصر المشاركة في تكوين جزئية المركب الكيميائي او جزئية العنصر بالاضافة للتدليل على مايحتويه هذا الغلاف من عدد الالكترونات (مفردها ومزدوجها) تستخدم صيغة لويس Lewis formula حيث تمثل الكترونات كل ذرة بنقاط أو دوائر صغيرة أو أية علامة أخرى لغرض تمييز أو تفريق الكترونات ذرة العنصر المشارك في تكوين جزيئة المركب عن الكترونات ذرة اخرى اذ أن الكترونات كافة الذرات متساوية ومتكافئة ولاتختلف عن بعضها البعض مثلا :

H°C̤̈| : . H°Ö°H . O×.C|:.H°

على اعتبار ان التركيب الالكتروني للعناصر

$_{1}H \quad 1S^{1}$

$_{8}O \quad 1S^{2} \quad 2S^{2} \quad 2P^{1\downarrow} \quad 2P_y^{1} \quad 2P_z^{1}$

$_{17}Cl \quad 1S^{2} \quad 2S^{2} \quad 2P^{6} \quad 3P_x^{1\downarrow} \quad 3P_y^{1\downarrow} \quad 3P_z^{1}$

ولهذا السبب تتكون الاصرة الكيميائية التساهمية بين ذرة واحدة من الهيدروجين وذرة واحدة من الكلور كنتيجة لازدواج الكترونين . Paired electrons تساهم فيها كل ذرة بالكترون واحد يكون جزئيه HCl وتسمى كل من هذه الالكترونات باسم الكترونات التكافؤ Valence Electrons أو الكترونات التأصر Bonding Electrons ويسمى زوج الالكترونات المشترك في تكوين هذه الاصرة بزوج الكترونات التآصر Electron - Pair bond أو زوج الالكترونات المشاركة " Shared - Pair Electrons وهما الكترونا $1s^1$ للهيدروجين و $3p_z^1$ لذرة الكلور في الجزيئة بينما تبقى في غلاف ذرة الكلور ثلاثة ازواج من الالكترونات عدم التأصر " non - bonding Electrons أو زوج الالكترونات غير المشاركة " Unshared - Pair Electrons أوزوج الالكترونات الوحيدة lone Pair Elec- trons وهي ازواج الالكترونات التي تشغل الاوربتالات $3s$, $3p_x$, $3p_y$ كما يتبين في المثال السابق وفي جزئية الماء تساهم ذرتين من الهيدروجين بالكتروناتها المفردة مع الكترونات $2p_y$, $2p_z$ المفردة لذرة الاوكسجين تاركة زوجين من الالكترونات غير

المشاركة او الوحيدة في اوربتالات $2p_x$, 2s لهذه الذرة كما في التالي :

$$H \cdot \overset{x\,x}{\underset{\cdot\,x}{\overset{x}{\circ}\,Q\,\overset{x}{,}}}\; H$$

الاواصر الكيميائية وطبيعتها The chemical Bonds AndItsNature

تميل ذرات العناصر في تفاعلاتها الكيميائية أو اتحادها مع بعضها لتكوين الجزيء بقوى تسمى الروابط أو الاواصر Bonds وصولاً الى الحالة الاكثر ثباتا واستقراراً ونسبة للفاعلية الكيميائية chemical reactivity فان التآصر بين العناصر يمكن ان يكون قوياً في حين يكون بين بعضها الاخر ضعيفا اما تكوين الاصرة أوكسرها فناتج عن محاولات الذرات أو المركبات لان تكون في اوطأ مستوى طاقة لها . وماتعانيه الذرات من تغييرات في طاقتها عند تفاعلها أو أتحادها باتجاه مستوى الطاقة الاوطأ يعتمد على ماتحتويه من طاقة اولية أو ماتزودها به المصادر المحيطة بها وصولاً الى النظام الالكتروني المستقر (النظام أو التركيب الالكتروني للغازات النبيلة التي يحتوي غلافها الخارجي على ثمان الكترونات أو الكترونين كما في الهليوم .

وذرات الهيدروجين التي لها مستوى طاقة معين تتحد مع بعضها مكونة جزيئة الهيدروجين حيث يصبح مستوى طاقة جزيئة الهيدروجين اوطأ من مستوى طاقة ذرة الهيدروجين بدليل ثبات الاولى واستقرارها .

ويمكن معرفة كمية الطاقة التي تبعثها ذرتي الهيدروجين عند اتحادهما مع بعضهما لتكوين جزيئة الهيدروجين بمعرفة كمية الطاقة اللازمة لفصل ذرتي الهيدروجين عن بعضهما . وقد وجد بأن فصل ذرتي الهيدروجين من جزيئته يتطلب صرف طاقة تعادل اوتساوي 103 Kcal (وهي نفس الكمية المنبعثة من اتحادهما لتكوين جزيئة الهيدروجين) :

$$H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)} \qquad \Delta H = +103 \text{ kcal}$$

$$H_{(g)} + H_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} \qquad \Delta H = -103 \text{ kcal}$$

وما بيناه بالنسبة لجزيئة وذرات الهيدروجين يمكن ان يطلق على تفاعل غاز الكلور Cl_2 مع غاز الصوديوم لتكوين غاز كلوريد الصوديوم الذي يمكن أن يعبر عنه بالتفاعل التالي :

$$Na^{o}_{(g)} + Cl^{o}_{(g)} \rightarrow Na^{+}Cl^{-}_{(g)} \qquad \Delta H = 87{\cdot}4 \text{ kcal}$$

حيث تمثل ΔH التغير في طاقة التفاعل وتكون سالبة اذا ما أعطى التفاعل طاقة لمحيطه (وهذا يعني ان ناتج التفاعل قد وصل الى المستوى الاوطأ للطاقة بتخلصه من طاقته الزائدة) وعندها يكون اكثر ثباتا من مكوناته .وعلاقتة موجبة وهي بهذا تـدل على أن التفاعل بحاجة الى طاقة اضافية يأخذها من الاجواء المحيطة به (أي ان مكوناته اكثر ثباتاً) ويسمى التفاعل الذي اعطى طاقة يمتصها محيطة بالباعث للطاقة Exo thermic والتفاعل الذي يحتاج الى طاقة من الاجواء المحيطة بالماص للطاقـــــة Endothermic .

ويتم وصول العناصر الى النظام الالكتروني المستقر بطريقتين تصنف بموجبهـــا المركبات الكيميائية الى قسمين رئيسين .

أ- المركبات الكيميائية التي تكون محاليلها المائية أومنصهراتها موصلة للتيار الكهربائي وتتكون نتيجـة لانتقـال الالكترونات Electron Transfer وتعـرف بالمركبات الايونية Ionic Cempounds

ب- المركبات الكيميائية التي تكون محاليلها غير موصلة للتيار الكهربائي وتتكون نتيجة لمساهمة أو مشاركة الكترونات الذرات المكونة لها وسميت بالمركبات غير الايونية Non - Ionic Compounds

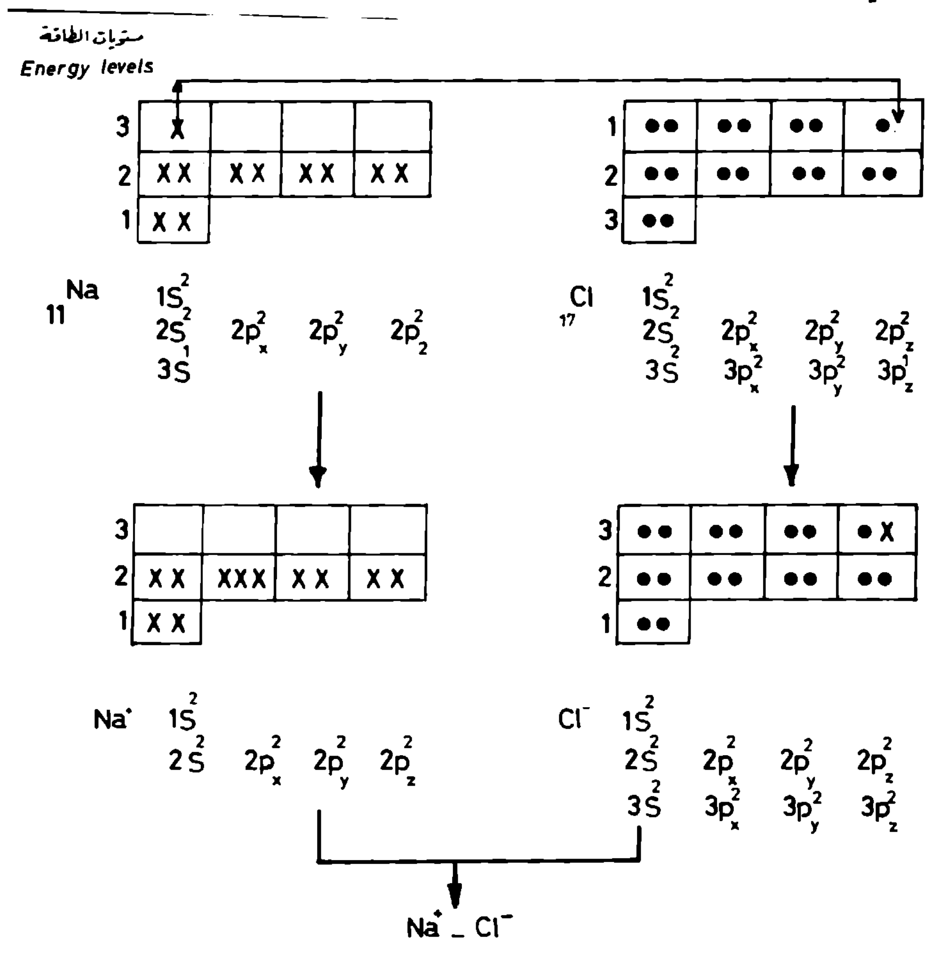
وتفسر الاختلافات بين المركبات الايونية وغير الايونية كنتيجة لاختلاف سلوك الكترونات الذرات المتفاعلة في تكوينها لنوع الاصرة الكيميائية التي ترتبط بين ذرات المركب .

- أنواع الاواصر الكيميائية Types of chemical Bonds

أ) الاصرة الايونيـة Ionic Bond

تنتج الاصرة الايونية Ionic Bond أو الاصرة الكهربائية Electrovalent Bond من اتحاد فلز فعال له القابلية على فقدان الكترون أو أكثر من غلاف تكافؤه الخارجـي Outer most or Valence shell لطاقة تأينه الواطئة low Ionisation potential مولـدا ايونـا موجبـا (كاتيـون Cation) مع لافلز فعال له القابلية عـلى اكتسـاب الالكترون الذي فقده الفلز اثناء تأينه لالفته الالكترونية العالية Electron Affinity لتكوين ايون اللافلز السالب(انيون Anion) وعلى هذا فان المركبات الايونية هي تلك المتـكونـة مـن اتحاد فـلزات المجمـوعـة I وبعض فلزات المجموعة II وكذلك بعض

الفلزات الانتقالية في حالات تأكسدها الواطئة مع لافلزات المجموعة VII و VI وكذلك مع النيتروجين وأفضل مثال لتكوين المركبات الايونية تسخين فلز الصوديوم مع غاز الكلور . ولتكوين المركب الايوني هذا يسخن فلز الصوديوم مع غاز الكلور في انبوبة اختبار فيحدث تفاعل كيميائي شديد ونتيجة لذلك يتكون مسحوق ابيض هو كلوريد الصوديوم وفي هذا التفاعل ينتقل الكترون من ذرة الصوديوم انتقالا تاما الى ذرة الكلور وبذلك يتكون ايون الصوديوم وايون الكلور اللذين يمكن توضيحهما بالشكل التالي :



الشكل (7) مخطط يوضح التفاعل بين فلز الصوديوم و غاز الكلور وحسب معدل الاسهم والخطوط .

ويفقد ذرة الصوديوم لالكترون غلافها الخارجي فانها تحصل على الاستقرار الالكتروني لغاز النيون في وقت تكسب فيه ذرة الكلور الاستقرار الالكتروني لغاز الاركون بانتقال الكترون الصوديوم الذي فقدته الى ذرة الكلور لتكوين ايون Cl^- السالب الشحنة المعاكسة لشحنة ايون الصوديوم Na^+ .

ويمكن التعبير عن عملية انتقال الالكترون (الالكترونات) كما يلي :

تأين الصوديوم $Na - 1\bar{e} \rightarrow Na^+$

الالفة الكيميائية للكلور $Cl + 1\bar{e} \rightarrow Cl^-$

وعلى هذا فان تفاعل الكلورمع الصوديوم لتكوين كلوريدالصوديوم يعني في الاساس

أ- تأين ذرة الصوديوم للحصول على أيونها في حالته الغازية بفقدها الكترون $3S^1$ من غلافها الخارجي . ومثل هذه الخطوة تحتاج الى كمية من الطاقة مساوية لجهد تأين الصوديوم . ولابد للصوديوم من الحصول عليها من مصدر خارجي كما يتبين من المعادلة التالية .

$$Na^o_{(g)} - 1\bar{e} \rightarrow Na^{1+}_{(g)} \qquad \Delta H = +118.2 \text{ kcal}$$

ب- تأين ذرة الكلور أو بمعنى آخر قبولها للالكترون الذي تفقده ذرة . الصوديوم من أجل انتقاله التام منها . ومثل هذه الخطوة تتسبب في تحرر طاقة مساوية للالفة الالكترونية للكلور .

$$Cl^o_{(g)} + e \rightarrow Cl^-_{(g)} \qquad \Delta H = -86.71 \text{ KCal}$$

ان ايونات الكلور والصوديوم المتكونة في الخطوة الاولى والخطوة الثانية تكون منفصلة عن بعضها بمسافات كبيرة بالمقارنة الى المسافات بين ذرات العنصر في الجزيئة الواحدة . ولهذا فانهما لايظهران أي قوة للتأثير على بعضهما . والتغير النهائي في طاقة تكوين هذين الايونين المنفصلين بمسافة لانهاية يساوي المجموع الجبري للتغير في الطاقة للخطوتين (أ) و(ب) أي أن :

$$Na^o_{(g)} - 1e \rightarrow Na_{(g)} \qquad \Delta H_1 = +119.6 \text{ kcal}$$

$$Cl_{(g)} + 1e \rightarrow Cl^{1-}_{(g)} \qquad \Delta H_2 = -86.71 \text{ kcal}$$

$$Na^o_{(2)} + Cl_{(g)} \rightarrow Na^{1+}_{(g)} + Cl^+_{(g)} \qquad \Delta H_3 = +32.89 \text{ kcal}$$

وبهذا فان تفاعلاً لانتاج أيونين تفصل بينهما مسافة لانهاية يمكن أن يعتبر (كما هو واضح) انتقال للالكترون من ذرة الصوديوم الى ذرة الكلور وأن التغير النهائي يساوي $+ 32.89$ kcal أي أن انتقال الالكترون من ذرة الصوديوم الى ذرة الكلور مايزال يحتاج لطاقة اضافية (علاوة على تلك الطاقة التي أعطاها الكلور بتأينه) يجب أن يحصل عليها قبل ان تتم عملية الانتقال ومنه نستدل بأن أوطأ مستوى للطاقة يجب أن يكون لذرتي الكلور $Cl_{(g)}$ والصوديوم $Na_{(g)}$ الحرتين وليس لايوناتهما الحرة $Na^{+1} \cdot Cl^{1-}$ لكننا لو حصلنا على $\Delta H_{(g)}$ بعلامة سالبة فان ذلك يعني أن اتحاد الايونين لتكوين كلوريد الصوديوم يحرر كمية زائدة من الطاقة. ولاصبح كلوريد الصوديوم في مستوى الطاقة الاوطأ وبذلك يكون اكثر ثباتاً من الذرتين الحرتين للعنصرين.

ولمعرفة سبب ثبات مركب الصوديوم $Na^{+1}Cl^{-1}$ علينا اذن أن نأخذ بنظر الاعتبار قوة الجذب بين الايونين بموجب قانون كولومب لجسمين متجاذبين في الفراغ يحملان شحنتين متعاكستين احدهما شحنة موجبة q^{+} والاخرى شحنة سالبة q^{-} كما يلي

$$F = \frac{q^{+}\ q^{-}\ e^{2}}{r} \quad \text{(في الفراغ)}$$

حيث r المسافة بين الجسمين المشحونين.

واذا ماتصورنا أيون الصوديوم على شكل كرة صغيرة وأيون الكلور كرة كبيرة فان الطاقة اللازمة لتقاربهما من اللانهاية الى تماسهما تحسب كالتالي

$+q$ $-q$

r_o

$$E_{a++} = \frac{q^{+}\ q^{-}\ e^{2}}{r}$$

$$\Delta H = \frac{q^{2}}{r^{\circ}}$$

حيث r_o المسافة بين مركزي الايونين

وبالتعويض عن الشحنة الكهربائية بما يساويها 4.8×10^{-10} U.s.c

وعن r_o بالمسافة البينية بين المركزين التي وجدبالمطياف أنها تساوي $2{\cdot}76$ A° .

$$\therefore \Delta H = -\frac{(4{\cdot}8 \times 10^{-10})^2}{2{\cdot}76 \times 10^{-8}}$$

$$= -\left(8{\cdot}35 \times 10^{12}\ \text{erg} \times \frac{1\text{e·v} \times 23}{1{\cdot}6 \times 10^{-12}\ \text{erg}}\right)$$

$$= -\ 5{\cdot}2\ \text{e.v} \times 23\ \text{kcal} = -\ 119{\cdot}6\ \text{kcal}$$

واذن فان اقتراب الايونين المتباعدين من بعضهما بمسافة لانهاية لتكوين زوج الايونات $Na^{1+}\ Cl^{1-}$ حيث المسافة بينهما $2{\cdot}76$ A° يتسبب بانبعاث طاقة اضافية لالفة الكلور الالكترونية قدرها $119{\cdot}6$ kcal كالتالي

$$Na^{1+}_{g} + Cl^{-} \rightarrow Na^{1+}\ Cl^{1-} \quad \Delta H_4 = -119.6\ KCal$$

ويصرف جزء من الطاقة الناتجة من اقتراب أيوني الصوديوم والكلور لغرض اتحادهما وتكوين كلوريد الصوديوم بفعل قوى الجذب الالكتروستاتيكية بين الشحنات المتعاكسة مكونة الاصرة الايونية . في حين تنطلق الطاقة الفائضة من التفاعل الى المحيط المجاور للتخلص منها ويظهر هذا جلياً من الحساب النهائي للطاقة اللازمة لاتمام التفاعل وتكوين كلوريد الصوديوم .

$NaCl_{(g)} + _{(g)} \rightarrow Na^{1+}_{(g)} + Cl^{1-}_{(g)}$ البعد اللانهائي $\qquad \Delta H_3 = 32{\cdot}2$ kcal

$Na^{1-}_{(g)} + Cl^{1-}_{(g)}$ البعد المحدود $\rightarrow Na^{1+}\ Cl^{1-} \qquad \Delta H_4 = -119{\cdot}6$ kcar

$Na_{(g)} + Cl_{(g)} \longrightarrow Na^{1+}\ Cl^{1-} \qquad \Delta H\ 5 = -\ 86{\cdot}71$

ولهذا فان مركب الصوديوم اكثر ثباتاً من مكوناته باعتبار أن مستوى طاقته أوطأ من مستوى طاقة الصوديوم والكلور المتفاعلة لتكوين كلوريد الصودوم .

واذن فان العناصر تتفاعل مع بعضها للوصول الى حالات هي اكثر استقراراً وهذا يتطلب منها بصورة عامة ترتيب الكتروناتها بخسران عدد منها أواكتسابها لتكوين الاصرة الايونية والمركب الايوني او المشاركة فيها كما هو الحال في المركبات الاخرى التي تكونها الاصرة التساهمية .

– الاصـــرة التساهميـة Covalent Bond

في تكوين الكثيرمن المركبات خاصة العضوية منها وفي اتحاد ذرات العناصر الموجودة في الطبيعة على شكل جزيئات يكون من الصعب جداً في الحالة الاولى ومن المتعذر فـــي

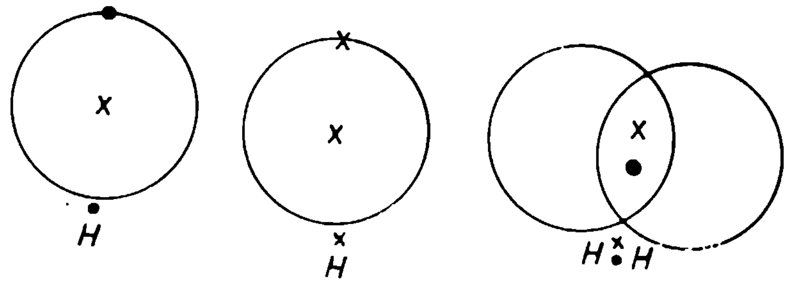
الحالة الثانية أن تتأين ذرات العناصر لتكوين أيونات رباعية الشحنة الموجبة – كما فـــي الكاربون الذي يحتوي غلاف ذرته الخارجي على أربعة الكترونات مثلاً – لان ذلـك يتطلب توفير طاقة عالية بسبب زيادة قوة الجذب بين النواة الموجبة والالكترونات السالبة الاربعة التي تشغل نفس الغلاف الخارجي مع زيادة عدد الشحنات الموجبة في النواة . ومن هنا فان الاختلاف في ســـلوك المركبات الايونية وغير الايونية يعزى لاختلاف ســـلوك الكترونات الغلاف الخارجي لذراتها عندما تتحد لتكوين الاصرة الكيميائية . ففـــي الوقت الذي ينتقل فيه الكترون التكافؤ بصورة نهائية من المدار الخارجي لاحدى ذرات المركب الايوني – التي تظهر ميلا لفقدانه – الى مدار تكافؤ الذرة الاخرى في المركـــب الايوني – ذات الالفة الكيميائية العالية – لتكوين المركب الايوني فان الطاقة اللازمـــة لانتقال اربعة الكترونات – مثلاً – من ذرة الكاربون لتكوين C^{4+} و $4\,Cl^-$ الموضحة أدناه تكون عالية جداً بحيث أن هذه العملية لاتحدث وبالتالي لايتكون المركب العضوي CCl_4 وفقاً لهذا التفسير وعوضاً عن ذلك فان ذرة الكاربون تكتسب التركيب الالكتروني للغاز النبيل بمساهمة أربعة الكترونات من ذرات الكلور مع الالكترونات

$$C - 4e \rightarrow C^{4+}$$
$$4\,Cl + 4\bar{e} \rightarrow 4Cl^{-}$$

الاربعة لذرة الكاربون لان مثل هذه العملية تحتاج الى طاقة أقل من تلك اللازمة لانتقال الالكترونات. واذن فالمواد غير الايونية تتكون نتيجة لمساهمة كل ذرة بالكترون تكافؤها Valence electron (أوما يسمى بالكترون التآصر Bonding Electron) لتكوين زوج من الالكترونات المشتركة (يعرف بزوج الالكترونات المشارك Shared – Pair Electron أوزوج الكترونات التآصر Electorn Pair – bond

بين الذرتين لايعود احدهما الى أي من الذرتين بل يكون مشتركاً بينهما ويقضيان معظم وقتهما في المنطقة الكائنة بين نواتي الذرتين وحولهما بحيث يتعذر تمييز الكترون أي ذرة منهما وتتكون نتيجة لذلك آصرة كيميائية تعرف بالاصرة التساهمية Covalent Bond تربط بين الذرتين ببعضهما بفعل قوى الجذب الكهروستاتيكي المتسبب عن اختـلاف

شحنتي النواتين (موجبة الشحنة) والالكترونات (سالبة الشحنة) . وقد افترض لويس Lewis بنظريته المعروفة بنظرية التآصر Theory of Bonding بأن الآصرة التساهمية تكون اكثر ثباتاً عندما تساهم الذرات المعنية بالكترونات تكون مشتركة بين الذرتين بحيث تحصل كل منهما على ترتيب الكتروني لغلافها الخارجي مماثل لاحد الغازات النبيلة . فذرتي الهيدروجين تشتركان مع بعضهما بآصرة لتكوين جزيئة هيدروجين تساهم فيه كل ذرة منها بالكترونها الخارجي (التكافؤي) وبهذا يصبح لأي من ذرتي الهيدروجين تركيب الكتروني مشابه لذرة الهليوم



وحين تتحد ذرة الفلورمع ذرة الهيدروجين لتكوين جزئية HF تتكون بينهما آصرة تساهمية نتيجة لاشتراك الكترون واحد من كلا الذرتين ليصبح لذرة الهيدروجين تركيباً الكترونياً مشابهاً للهليوم في حين يماثل الفلور في تركيبه ذرة النيون

$$:\ddot{\underset{\times\times}{F}}\times \; + \; \bullet H \longrightarrow H\overset{\times}{\bullet}\ddot{\underset{\times\times}{F}}:$$

F H HF

وتتكون نتيجة مشاركة اربع الكترونات مفردة من اربع ذرات للكلورمع الألكترونات الأربعة المتحركة في المدار الخارجي لذرة الكاربون لتكوين اربع اواصر تساهمية لتكوين جزئية رابع كلوريد الكاربون كمايلي :

$$\cdot\dot{\underset{\bullet}{C}}\cdot \; + \; 4\,\times\ddot{\underset{\times\times}{Cl}}: \longrightarrow Cl_4C \;(\text{Lewis structure})$$

$$C + 4\,Cl \longrightarrow CCl_4$$

يلاحظ مما سبق بأن المدار الخارجي لكل من ذرة الكاربون وذرات الكلور الأربع وهي تتحد لتكوين CCl_4 تحتوي على ثمان الكترونات .

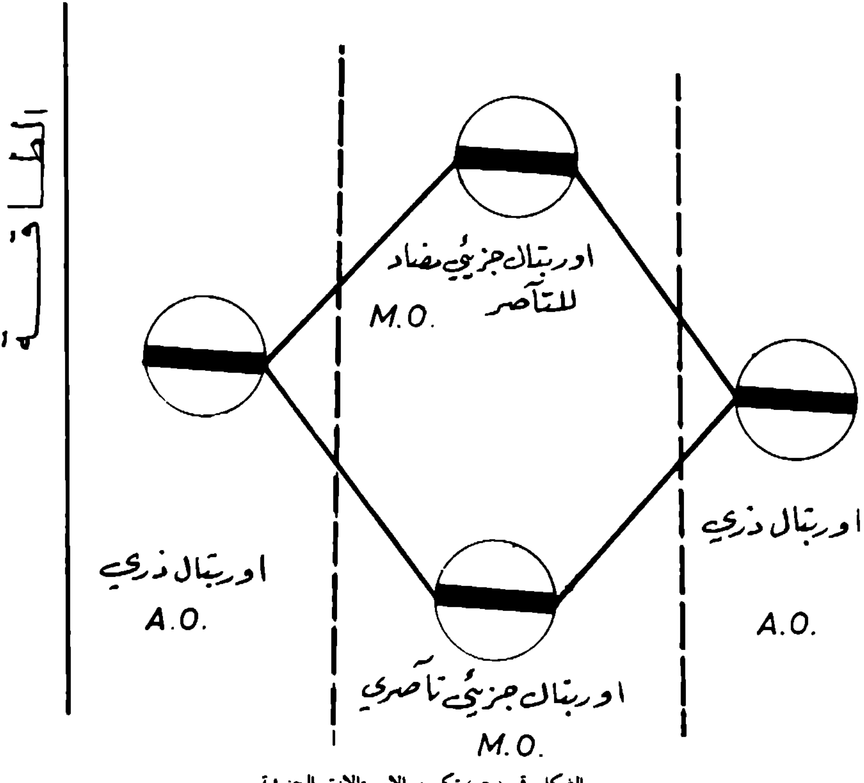
انِ جميع المركبات الهيدروكاربونية ومركبات اخرى تحتوي على واصر تساهمية من بينها المركبات التي اشير اليها سابقاً وغازات الميثان والماء والأمونيا والأثيلين والغازات ثنائية الجزيئية الطبيعية وغيرها .

ومادمنا في الحديث عن الاصرة التساهمية . نجد ان من المناسب التطرق الى النظريات المختلفة لتفسير طبيعة هذه الاصرة . فقد أوضحت نظرية الاصرة التكافؤية Volence Bond Theory " بأن الاصرة التساهمية تنشأ من ازدواج Pairing الكترونين متعاكسين في برمها Opposite Spin مع تلاحم اعظم للأوربتالات المحتوية لهذه الالكترونات بحيث تتكون سحابة الكترونية مشتركة بين الذرتين تكون فيها الالكترونات المشتركة في أي زمن معين تابعة لاحدى النواتين وليست لكليهما في آن واحد أي أن الكترون الذرة الذي يحتويه اوربتالها يمكن ان يبادل في موضعة الكترون الذرة الاخرى الاخرى الذي يحتويه اوربتالها .

أما نظرية الاوربتالات الجزيئية Molecular Orbital Theory فتستند الى أن الاوربتالات الذرية تتغير عند اتحادها لتكوين جزيئات المركبات على عكس مافترضته نظرية الاصرة التكافؤية بأن اوربتال الذرة لايتغير بوجود نواة ذرة ثانية تمثل مركز جذب اخر ذو تأثير على اوربتال الذرة الاولى ولهذا ترى بأن الاوربتال الذرية تتحد مع بعضها لتكون اوربتالات جزيئية Molecular Orbital تحيط بنواتي الذرتين المتحدتين ، لتكوين جزيئة المركب بحيث تكون هذه المدارات ممثلة للمدارات الذرية حينما تكون محيطة بنواة كل ذرة وقريبة منها .

أما في المنطقة التي تكون فيها الالكترونات على بعد متساوي من نواتي الذرتين فأنها تخضع لقوى التنافر بينهما أوقوى الجذب المتبادل بين نواتي الذرتين ومن اتحاد اوربتالين ذريين وتكوين اوربتالين جزيئيين احدهما يدعى اوربتال التآصر Bonding Orbital والثاني الاوربتال المضاد للتآصر Antibonding . وتوزع الكترونات الذرات المتحدة على الاوربتالات الجزيئية بنفس الطريقة التي توزع بها الالكترونات في ذرة العنصر الواحد لتكوين التركيب الألكتروني للجزيئة كما أن هذه الألكترونات تبدأ بملأ الأوربتالات الجزيئية ذات الطاقة الواطئة أولاً مقيدة بمبدأ بولي

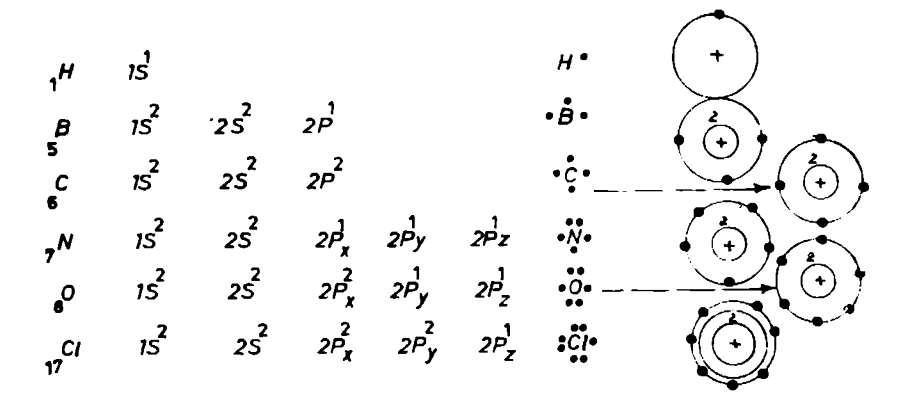
أي أن أي اوربتال جزيئي لايمكن ان يستوعب أكثر من الكترونين ذات برم متعاكس وأن لأي اوربتال جزيئي اعداده الكمية ومستوى طاقته .



الشكل رقم (7) تكوين الاوربتالات الجزيئية

الاصرة التناسقية الممنوحة Coordination covalence or Dative Bond

اذا ماروجعت صيغة لويس لتركيب الأوكسجين والكلور والفلور التي سبق أن وردت . في سياق الحديث عن الآصرة التساهمية لوجد بأن هناك زوج من الألكترونات التي لاتشترك في تكوين الآصرة تعرف عادة بألكترونات عدم التآصر Non-bondingelectrons أو زوج الالكترونات الوحيدة Lone pair electrons ويمكن ملاحظة هذا الزوج من الألكترونات الوحيدة او غير المشاركة أو عدم التآصر بملاحظة صيغة لويس والترتيب الالكتروني لذرتي الأوكسين والنتروجين وعدم وجودهما في ذرات الهيدروجين والكاربون والبورون على سبيل المثال :-



ومن بين صيغ لويس للذرات اعلاه فان ذرات الهيدروجين والبورون والكاربـــون والهيدروجين تتأصر مع الاوكسجين والكلور والاوكسجين والنيتروجين على التوالي لتكوين جزيئة ماء وثلاثي فلوريد البورون واحادي اوكسيد الكاربون والامونيا كالتـــالي :

2H• + ˣOˣ ⟶ H:O:H

•B• + 3 :Clˣ ⟶ :Cl :B: :Cl: (:Cl: above B)

•C• + :O: ⟶ :C: :O:

3 H• + ˣHˣ ⟶ H : H : H (H below)

ومن ملاحظة الجزيئات المتكونة فان ذرات الهيدروجين والاوكسجيـــن في جزيئة الماء لها التركيب الالكتروني لاحد الغازات النادرة ويشابهما بهذا ذرات الكلور في ثلاثي كلوريد البورون وذرات الهيدروجين في الامونيا غير ان الغلاف الخارجي لذرة البورون في ثلاثي كلوريد البورون يحتوي على ستة الكترونات ولهذا فانه يحتاج أو باستطاعته ان يستوعب الكترونين آخرين لاكمال أو ملء مداره الخارجي وهو نفس مايمكن ملاحظته على ذرة الكاربون في احادي اوكسيد الكاربون . أما في الامونيا فان ذرة النتروجين تحتوي في

مدارها الخارجي ثمانية الكترونات غير ان اثنين منهما يمثلان زوج الالكترونات غير المشاركة في التآصـــر .

من الواضح ان ذرة الكاربون التي لا يكتمل مدارها الخارجي بموجب قاعدة الثمانية وهي تكون جزئية CO على استعداد لتقبل زوج آخر من الالكترونات التي يمكن ان تمنحها ذرة عنصر ذات كهروسالبية Electroneg ativity عالية كالاوكسجين – مثلا – ولا تنتقل هذه الالكترونات بصورة نهائية من الذرة المانحة الى الذرة الممنوحة .

وانما تكون أقرب الى الذرة المانحة (الاوكسجين) وكنتيجة لعملية المنح هذه تتكون بين ذرتي الاوكسجين والكاربون آصرة تعاضدية أو ممنوحــة وبذلــك تكــون ذرة الاوكسجين حاملة لشحنة موجبة وذرة الكاربون حاملة لشحنة سالبة ويعبر عن جزيئة CO تركيبيا بالشكل التالي :

$$\overset{\ominus}{:C}\equiv\overset{\oplus}{O}:$$

وقد يستعاض عن الشحنتين التي تظهر على ذرتي الكاربون والاوكسجين بسهم يتجه من الذرة المانحة الى الذرة الممنوحة تمييزا للواحدة عن الاخـــرى .

$$:C \Leftarrow\!\equiv O:$$

اما بالنسبة لذرة البورون في ثلاثي كلوريد البورون فان مدارها الخارجي لم يكتمل وفقـاً لقاعدة الثمانية ولان ايون الكلوريد يحتوي على اربع ازواج الكترونية . فان هذا الايون يسلك كواهب بمشاركة احد ازواجه الالـكترونية مع ذرة البورون الممنوحة أو المتقبلـــة للالكترونات لتماثل في ترتيب مدارها الخارجي الترتيب الالـكتروني لغلاف ذرة الاركون فينتج من ذلك اصرة ممنوحة كما يلي :

$$:\ddot{Cl}:^{-} + BCl_3 \longrightarrow \left[\,BCl_4\,\right]^{-} \longrightarrow Cl-B(Cl)_2 \leftarrow Cl$$

ولذرة النيتروجين في الامونيا NH_3 زوج من الالكترونات الوحيدة التي باستطاعتها ان تكون اصرة ممنوحة، مع ايون الهيدروجين H^+ الذي يشارك الزوج الالكتروني بكل سهولة فيصبح مماثلا لذرة الهليوم الكترونيا .

$$H:\overset{H}{\underset{H}{N}}:+H^{\times} \longrightarrow \left[H:\overset{H}{\underset{H}{N}}:H\right]^{\oplus} \quad \text{أو} \quad H-\overset{H}{\underset{H}{N}}-H^{\oplus}\ ,\ NH_4^+$$

واذن فالاصرة التعاضدية تتكون نتيجة لمنح ذرة عنصر زوجاً من الكترونات عدم التآصر فيها الى ذرة عنصر آخر تتقبله لاشباع مدارها الخارجي الناقص ليشابه المدار الخارجي لأحد العناصر النبيلة وفقاً لقاعدة الثمانية .

يتغير موقع الألكترونات المكون للاصرة التساهمية وفقاً للفرق بين قيم كهروسالبية ذرات العناصر المختلفة كنتيجة لاختلاف قوي الجذب التي تظهرها ذرات العناصر المشتركة في تكوين الجزيئة بحيث تكون على بعد متساو من نوى الذرتين اذا كانت كهروسلبيتهما متساوية . كما يلاحظ ذلك عند تكوين جزيئة نفس العنصر من اتحاد ذراته مثل N_2 . H_2 . Cl_2 .....وغيرها . أو أن ينسحب زوج الألكترونات الذي تنشأ عنه الآصرة التساهمية ضمن الجزيئة المتكونة بحيث يكون أقرب لأحد الذرات منه الى الذرة الاخرى . ويكون بعد الزوج الألكتروني غير متساوي بين الذرتين مما يؤدي الى زيادة طفيفة في الشحنة السالبة لدى الذرة التي اقترب منها الكترونا الآصرة بينما يكون للاخرى زيادة طفيفة من الشحنة الموجبة وبهذا يصبح لمثل هذه الجزيئات قطبان احدهما موجب الشحنة والآخر سالب الشحنة وتعرف هذه الجزيئات بأسم الجزيئات القطبية Polar molecules كما تعرف الآصرة التي بينهما بالاصرة القطبية Polar Bond.

$$\overset{\delta+}{H} \,\overset{\times}{\bullet}\, \overset{\delta-}{Cl} \qquad\qquad Cl \,\overset{\times}{\bullet}\, Cl$$

HCl جزيئة قطبية

Cl_2 جزيئة لاقطبية

أما الجزيئات اللاقطبية non – polar molecules فتنتج عادة من اتحـــاد ذرات العناصر المختلفة التي يكون الفرق بين قيم كهروسلبياتها واطيء وفي هذه الحالة تكاد تكون أوتكون الكترونات التآصر المشتركة بينهما في موقع متساوي أومتساوي تقريباً في بعده عن أي من الذرتين بحيث يقضيان وقتا متساوياً أومتساوياً تقريباً في اوربتالات الذرات المتآصرة .

وبعد كل هذا فما المقصود بعلم الكيمياء ؟

مما سبق يتبين بأن علم الكيمياء يشتمل على الكثير من الحقائق والعلاقات والتجارب والنظريات والقوانين التي يصعب تعريفها أو التعبير عنها بجملة واحدة . فهو علم يتضمن التفاعلات البسيطة للمواد والتخمير وتصنيع الأدوية وتأثيراتها على الأنسان كما يتضمن السموم وكيفية استعمالها في المكافحة لتركيب المادة والتفاعلات النووية وغيرها ولهذا يمكن أن يعرف علم الكيمياء بأنه العلم الذي يختص بدراسة صفات (Properties) ومكونات (Composition) وبنية Structure المواد والتغييرات التي تحدث فيهـــا والطاقـــة المنبعثـــة (Emitted Energy) والطاقـــة الممتصـــة Absorption Energy التي تحصل خلال هذه التغييرات والتفاعـــلات Reactions التي تغيرها الى مواد أخـــرى .

أن أية دراسة يتضمنها التعريف السابق أما أن تكون عملية أو نظرية في طبيعتها . ومن تاريخ علم الكيمياء يتبين لنا بوضوح بأن جميع الدراسات الكيميائية الاولى كانت في الأساس تجريبية عملية . ومع زيادة انتظام هذه الدراسات امكن البدء بالدراسات النظرية بحيث ساعدت الدراستين العملية والنظرية كل منهما الاخرى في توفير التفسير والاجابة التي تحتاجها وعلى هذا فآن الكيمياء في بدايتها كانت تحليلية الطبيعة ولم تتفرع الى فروعها الأخرى الا بعد أن تزايدت وتراكمت المعرفة الانسانية العملية المنظمة اضافة للمعلومات النظرية التي تتناول مجموعة التغيرات التي تحدث للمادة والطاقة المصاحبة لهذه التغييرات على مر السنين واعتمادها النظريات الحديثة في ايضاح ماكان غامضا من سلوك المادة وتغييراتها مما طور علم الكيمياء بمعدلات سريعة جعلت الاحاطة بكل هذه المعلومات وآستيعاب هذه المعارف أمرا غاية في الصعوبة أظهر حاجة الكيميائـــي الماسة للتخصص في دراسة فروع هذا العلم طلبا لخبرة اوفى ودراسة اعمق . ومن دون النظر لخيار دراسته فان المتخصص بأحد فروعها ظل معتمدا على طرائق وتقنية التحليل الكيميائي لتوفير المعلومات التي يعتمدهـــا .

ومع ان علوم الفيزياء وعلوم الحياة وغيرها من العلوم الاخرى تتشابك وتتداخل مع بعضها . كما ظهر سابقا . باعتبارها مجموعة من فروع المعرفة التي تستهدف محاولة الانسان تفهم محيطه . فان علم الكيمياء تتميز اتجاهات دراسته اعتماداً على الغرض منها الى فروع متعددة من بينها . الكيمياء العضوية (Organic Chemistry) وهي كيمياء تختص بدراسة عنصر الكاربون ومركباته فيما عدا مركباته اللاعضوية والكيمياء اللاعضوية (Inorganic chemistry) التي تعني بالدراسة العامة لكافة العناصر ومركباتها فيما عدا عنصر الكاربون والكيمياء الحياتية (Biochemistry) فتهتم بالدراسة الكيميائية للمواد المتكونة في الكائنات الحية والتفاعلات التي تحدث ضمنها . سواء كانت حيوانية أو نباتية . أما الكيمياء الفيزيائية (Physical chemistry) فتختص بتفسير العلاقة بين الصفات الفيزيائية بالتراكيب الكيميائية وتعميق وتطوير الاتجاهات النظرية في الكيمياء . وفي اتجاهه العام يهدف فرع الكيمياء التحليلية (Analytical chemistry) الى تشخيص هوية وتركيب النماذج أوالعينات (Specimens) وفصل وتعيين نسب مكوناتها .

أسئلة وتماريـن

1 - ماذا يقصد بعلم الكيمياء ؟ وماذا يعنيه العلم ؟ وما علاقته بالعلوم وببعضهـا ؟

2 - ميز بين وزن المادة وكتلتها ولماذا تبقى كتلة المادة ثابتة في وقت يتغير وزنها بتغير موقعها من مركز الارض ؟

3 - عبر عن كتلة 32 غم من الاوكسجين بالوحدات الاتية :
المليغرامات . الكيلوغرامات . الميكاغرامات .
32000 ملغم 0.032 كغم 0.000032 ملغم

4 - ماكتلة حامض النتريك HNO_3 ، 60 سم^3 من الحامض ؟ وماحجم الحامـض المركز منه الذي يحتوي على 63.0 غم اذا علمت بأن وزن 1 سم^3 من الحامض يساوي 0.9919 غم .
(59.5 غم و 63.3 سم^3)

5 - احسب عدد المليترات المكعبة في لتر واحد . 3 امتار مكعبة و 8 سم^3 .
(10^6 مم^3 و 3×10^9 مم^3 . 8×10 مم^3)

6 - خففت عينة من دم انسان سليم البنية الى 200 مرة من حجمها الاصلي ثم فحصت من طبقة سمكها 0.1 م تحت الميكروسكوب فوجد بأن كل مربع ضلعه 100 ميكرومتر تحتوي 30 كرية حمراء .
(أ) كم عدد الكريات الحمراء في كل ملليمتر مكعب من الدم ؟
(ب) اذا كان متوسط عمر الخلايا الدموية الحمراء شهر واحد وحجم دم الشخص البالغ 5 لترات فكم من هذه الخلايا تستحدث كل ثانية في النخـاع العظمي للشخص البالغ ؟
(أ - 6×10^6 خلية لكل ملليمتر مكعب بـ 10^7 خلية في الثانيـة)

7 - ميز التغيرات الكيميائية من التغييرات الفيزيائية في الاتي :
اشتعال الشمعة . ذوبان الجليد . تكوين ملح الطعام من مواده الاولية . ذوبان الملح بالماء . احتراق البنزين . اضاءة المصباح الكهربائي . احمرار سلك المدفئة عند ايصال التيار الكهربائي . الكتابة باستعمال الطباشيـر .

8 - بماذا تمتاز حالات المادة الصلبة والسائلة والغازية كدالة للضغط والحرارة .

9 - يزن وعاء زجاجي وهو مملوء لحد علامة ثابتة عليه 20.31 غم . وكتلته وهـو فـارغ 20.24 غم . فان ملاء بالماء بنفس الدرجة الحرارية 4° م وهو جـاف

بمحلول آخر ولنفس العلامة لاصبح وزنه 20.330 غم فما هي كثافة المحلول ؟
(1.273 غم سم^3)

10 - عينة من H_2SO_4 المركز 1.84 غم سم^3 وتحتوي على 957 %. بالوزن من حامض الكبريتيك H_2SO_4 9

أ- ماهو الوزن بالغرامات من حامض الكبريتك النقي H_2SO_4 الموجود في لتر واحد من الحامض ؟ (1760 غم)

ب-ماهو حجم الحامض بالسنتيمتر المكعب الذي يحتوي على 100 غم من حامض الكبريتيك النقي H_2SO_4 ؟ (56.8 سم^3) .

11 - مانظرية رذرفورد عن بنية الذرة ومم تتكون الذرة ؟

12 - نسبت الاوزان الذرية قديما لنظير الاوكسجين ^{16}O وهو 16.0000 وقد وجد حديثا بأن كتلة O^{16} هي 15.9949 . احسب الوزن الذري للكاربون C^{12} حسب المقياس القديم للكاربون (12.0038) .

13 - ماالاعداد الكمية الاربعة التي تصف الالكترون في الذرة ؟ وعلى ماذا يدل كل منها ؟

14 - كم الكترونا يمكن ان تشغل كل من الاغلفة الثانوية Subshell الاتية : S, P, d, F ؟ مالحد الاقصى من الالكترونات التي تملأ الاوربتال الذري ؟ وما مجموع الالكترونات التي تشغل غلاف الذرة التي عددها الكمي (n) يساوي 4 .

15 - ماالمقصود بقاعدة هوند ومبدأ بولي ؟ مستفيدا منهما بين البنية الالكترونية للعناصر $_{4}Be$ ، $_{16}S$ ، $_{7}N$ ، $_{21}Sc$ ، $_{9}F$ ، $_{11}Na$.

16 - لماذا تختلف البنية الالكترونية لعنصر $_{24}Cr$ عن عنصر الـ$_{23}V$ بشذوذ الاول عن قاعدة البناء الالكتروني

17- ماالمقصود بالدورية ؟ والى كم دورة وكم مجموعة قسمت العناصر في الجدول الدوري ؟

18 - مالصفات الاساسية التي تميز العناصر الفلزية عن العناصر اللافلزية ؟ هل يمكن أن تحدد مالايقل عن مجموعتين لكل منهما في الجدول الدوري .

19 - أيا من صفات العناصر تعتمد على البناء الالكتروني وأيا من تلك الصفات التي لاتعتمد عليه ؟

20 - ماحسنات ونواقص الجدول الدوري لمندليف ؟ وما هي الاسس التي تستند اليها الجداول الدورية الحديثة في تصنيفها للعناصر ؟

21 - مالنظائر وكيف تختلف عن بعضها في الخواص الكيميائية ؟

22 - مالاصرة الكيميائية ؟ كم نوع وكيف تفسر تكوين كلا منها واعط مثالا لذلك ؟ أقرن اجابتك بمخطط يوضح تفسيرك هذا .

23 - اقترح تركيبا تكافؤياً لكل من الجزيئات الثنائية الذرة الاتية :

Br_2, O_2, N_2

24 - اعط صيغة لويس لكل من العناصر والجزيئات التالية وبين نوع الاصرة المتكونة بين الذرات في الجزيئات ذات العلاقة .

H_2S, CO, He, PCl_3 و $NO, F, NaCl$

25 - ماذا يقصد بالجزيئة القطبية ؟ وما هي اللاقطبية ؟ مثل لكل منهما واشرح مسببات هذه الصفة للجزيئات ؟

Refrences المصـــادر

1- Paul Ander and Anthony J. Sannessa
Principles of chemistry
Collier - Nacmillan, 2nd Edition, London 1971

2- D. R. Strank, N. L. Heffernan and others
Chemistry. Astructural View
The Syndics of the Cambridge University Prass, 2nd 1970

3- Richard E. Diokerson, Harry B. Gray and Cilbert P. Haight, JR.
Chemical Principles
W. A. Eenjamin, Inc. Menlo Park, California, 2nd ee 1974

4- C, F, Eell and K. A. K. Lett.
Modern Approach to Inorganic Chemistry
London Butter worths, 3 rd 1972

5- Kennerh B. Harvey and Gerald E. Porter
Introduction to physical Inorganic chemistry
Addison - Wesley Publoishing Company, Inc. London, 1974

6- Clyde R. Dillard and David E. Goldberg
Chenistry : Reactions, Structure, and preperties
Collier - Nacmillan Limitted, London, 1971

7- جيروم ل . روزنبرج
سلسلة ملخصات شـــوم "نظريات ومسائل في الكيمياء العامة" . ترجمة الدكتور محمد عبد الباري دار ماكجروهيل للنشر . لندن . نيويورك 1977

8- الدكتور نعمان الدين النعيمي . الدكتور منذر يوسف الجنابي والدكتور نظير عربان
الكيمياء اللاعضوية - القسم الاول
جامعة بغداد - مطبعة كلية العلوم 1976

9- R. Stephen Berry, Stuart A. Rice and John Ross
Physical Chemistry
John Wiley and Sons. 1980

10- P. W. Atkins
Physical Chemisity
Oxford University Press, 1978

الباب الثاني

الفصل الأول

الكيمياء التحليلية   نُبذة تاريخية   أَهمّيتها   طُرق التحليل   التحلل الوصفي والكمي

((الكيمياء التحليلية . أهميتها وأقسامها))

شغلت الكيمياء التحليلية موضعا بارزا في تطوير علم الكيمياء . فقد استعان لافو (Lavoser)بطرق قياساتها الكمية في اثبات قانون حفظ الكتل (Law of conservation of matter) وتفسير طبيعة الاحتراق (Nature of combustion) بنجاح مستخدما الميزان التحليلي الذي أثنى عليه مقيما أهميته كأداة اختبار للنظريات الكيميائية . وثمن تأثير هذه القياسات في البحث الكيميائي كما اسهم آخرون في اثبات اساسيات اكتشافاتهم بقياسات كمية . حيث برهن برزيليوس (Berzelius)بواسطتها على صحة قانون النسب المضاعفة (Law of constant proportions) في الاتحاد الكيميائي الذي قاد لتعين الأوزان الذرية للعناصر . كما اعلن كاى لوساك(Gay – Lussac) عن قوانين اتحاد الغازات وطبق دوماس(Dumas) طريقته المعروفة في قياس كثافة الغازات واقترح ديفي(Davy) نظريته الكهروضوئية Electrochemical theory واكتشف فارادي (Faraday) قوانين التحليل الكهربائي(Electrolysis)وثبت ليبنك وفوهلر (Liebing & wohler) اساسيات الكيمياء العضوية الحديثة ولم يستطيع دالتون (Daltone) تأكيد ونقل فرضية التركيب الذري للمادة . التي عرفها قدماء الأغريق . من منظورها الفلسفي لمعناها الفيزيائي من غير استعانته بالتحليل الكمي . وهكذا أستخدم دور الكيمياء التحليلية المساند لفروعها الاخرى في صياغة القوانين الاساس للكيمياء استنادا على نتائج التحليل الكمي علاوة على اعتمادها كوسائل لاثبات صحة الافكار الجديدة في الكيمياء فهي ضرورة متممة للبحث العلمي مما يلزم الباحث لأن يكون على معرفة ومستوى علمي جيد في الكيمياء التحليلية تساعده في ممارسة عمله وبحثه اليومي والتفسيرات التي يضعها استنادا لما يحصل عليه من نتائج تحليلاته وهكذا تقدم الكيمياء التحليلية خدمات جليلة في تطوير العلوم . وتعتمد الصناعة الحديثة . والكثير من أمور حياتنا الحديثة على قياسات التحليلات الكمية . فقيمة المواد الأولية كخامات (Ores) ومدى نقاوتها والسيطرة على العمليات الصناعية في مراحل متعددة للتأكد من سلامة وجودة الانتاج الصناعي . والمواد المنتجة صناعيا تباع وتشتري وفقا لمواصفات لاتحددها الا التحليلات الكمية . والصحة وسلامة وراحة المجتمع غالبا ما تتعلق بتحليل الماء والمواد الغذائية المجهزة . ولا يستطيع الاطباء تشخيص الامراض

دون الاستناد الى نتائج التحليلات المطلوبة لذلك . ويستعمل علم الارض وعلم المعادن والعلوم التي تتعلق بهما القياسات الكمية الكيميائية في تفسير التكوينات الطبيعية ومكوناتها الكيميائية ولولا التقنية التحليلية لما استطاع الفيزيائيون من تشخيص نواتج تصادم الدقائق ذات الطاقة العالية. وقد تطورت علوم الحياة وخطت خطوات واسعة باستعمالها للقياسات الكمية في دراسة المواد الحية وعمليات التمثيل وغيرها . وتكمن القيمة التربوية للتحليل الكمي في التدريب الذي يجب أن يتناول النظام والنظافة والدقة في العمل اضافة الى فن وعلمية القياسات والاساسيات التقنية التي يحتاجها الكيميائي في عمله وأخيرا ولربما أهم الجميع فأن دراسة الكيمياء التحليلية تطور القائم بممارستها لأنها تتطلب الثقة والصبر والامانة العلمية اللائي يمثلن عصب نجاح الكيميائي في عمله .

أن علم الكيمياء التحليلية الذي يدرس اساسا تعيين التركيب الكيميائي للمواد والمركبات . يضم بشكل عام ثلاثة انواع من التحليلات : -

اولاً : - التحليل النوعي أو الوصفي (Quantitative Analysis)

هو مجموعة العمليات التي يتركز فيها اهتمام الكيميائي على كشف وتمييز مكونات أو عناصر المادة المحللة أو خليط من المواد سواء كان في حالة صلبة أو في محلول مذيب معين . ويعبر عن نتائج التحليل النوعي بكلمات أو أسماء أو رموز تدل على الانواع المعينة أو على تجمعات الآيونات أو الذرات أو الجزيئات .

ثانيا: - التحليل الكمي (Qualitative Analysis)

وبواسطته يتم تحديد الكمية المطلقة أو النسبية لأحد مكونات المركب أو الخليط أو العناصر الداخلة في تركيبه . ويعبر عن النتائج التي تستحصل بالتحليل الكمي بالأرقام مع تحديد الوحدات التي تمثل هذه الأرقام :

ويظهر واضحا بأن التحليل الكمي يجب ان يسبقه تحليل نوعي لأن نتائج التحليل النوعي تستعمل بالضرورة كمؤشر في اختيار طريقة التحليل والعمل التجريبي المناسب للتحليل الكمي . لعدم الحاجة الى تقدير عنصر أو مكون تقديرا كميا مالم يتم التأكد من وجوده في المركب الكيميائي أو الخليط وصفيا الا اذا كان تركيب المركب الكيميائي معروفا .

تصنف طرق التحليل الكمي لصنوف متعددة وفقا لطبيعة المادة الكيميائية المقسمة الى مواد عضوية ومواد غير عضوية . ويجرى التحليل الكمي على كليهما وأن اختلفت

وحورت طرق التحليل الكمي بحيث اختلفت بما فيه الكفاية لتقسيم هذا التحليل الى :-

١ - التحليل الكمي العضوي Quantitative Organic Analysis

٢ - التحليل الكمي اللاعضوي Inorganic Quantitative Analysis

وبعضها وفقاً لنوع المادة كما في التحليل الغذائي أو وفقاً للحالة الفيزيائية للمادة المراد تحليلها كالتحليل الغازي (Gas Analysis). ولذلك فأن العديد من الصفات المختلفة للمادة يمكن أن تستعمل كاساس للتحليل الكيميائي . غير أن التصنيف الأعم والأكثر انتشاراً هو ما عرف بالطرق التقليدية (Classical methods) في التحليل الكمي التي تضم قسمين رئيسين هما :-

أ) طرق التحليل الحجمي او التحليل بقياس الحجوم (Volumetric Analysis) وفي هذا التحليل تستعمل طرق غير مباشرة لتعيين اوزان المواد أو بعض مكوناتها وذلك باستخدام احدى الطرق الآتية :

١ - طريقة التسحيح أو المعايرة (Titration) وتتضمن الطريقة استخدام محاليل مائية للمواد ذات تراكيز معلومة وقياس الحجم اللازم للتفاعل مع حجم معين من محلول المادة المجهولة لغاية الوصول الى نقطة معينة تسمى نقطة انتهاء التفاعل (Endpoint) أو نقطة التكافؤ (Equivalent point) التي يتطلب الكشف عنها استعمال بعض الدلائل (Indicators) التي يعتريها تغير حاد في اللون أو العكرة أو التغير في لون المحلول القياسي مثل برمنكنات البوتاسيوم أو باستعمال الطرق الكيميائية الفيزيائية كالتوصيل الكهربائي أو قياس فرق الجهد . ويسمى المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياس (Standard Solution) الذي يعرف بأنه ذلك المحلول الذي يحتوي على وزن معين من المادة المذابة في حجم معين من المحلول . كما تدعى عملية اضافة المحلول القياسي من الأنبوبة المدرجة - تعرف باسم السحاحة Burette - الى حجم معين من محلول المادة المجهولة التركيز في دورق التسحيح أو بالعكس حتى يتم التفاعل بعملية التسحيح أو المعايرة (Titration) . ومن تعيين حجم المحلول القياسي وحجم المحلول المجهول التركيز والأستعانة بقوانين التكافؤ الكيميائي يمكن تعيين وزن المادة المجهولة أو النسب الوزنية لمكوناتها بطرق مباشرة أو غير مباشرة .

٢ – طريقة التحليل الغازي (Gas Analysis) : تقاس بهذه الطريقة كمية الغازات الناتجة (Produced) أو المستهلكة (Consumed) وبتقدير حجم الغاز (الذي قد يكون المادة المراد تقديرها أو الناتج عن تفاعل المادة مع مواد أخرى تعطي غازاً يمكن تقديره) يمكن تقدير المادة .

ب) طرق التحليل الوزني أو التحليل بقياس الاوزان Gravimetric Analysis ويتم تقدير اوزان المواد أو أحد مكوناتها بـ

١ – طريقة مباشرة (Direct method) حيث يتم ترسيب المادة باستخدام التفاعلات المناسبة دون الحاجة لأن تكون تفاعلات مائية – المجهولة التقدير على صورة عنصر أو مشتق معروف التركيب . ومن معرفة تركيبها بدقة وايجاد وزنها . يمكن حساب كمية المادة المراد تقديرها كمياً . فكمية ونسبة الكلور في ملح الطعام يمكن أن تحددا باذابة وزن معين من الملح في الماء ثم اضافة نترات الفضة لترسيب كلوريد الفضة .

٢ – طريقة غير مباشرة (Indirect method) وفيها يحدد مقدار الخسارة في الوزن الناتجة عن خاصية العينة للتطاير (Volatilization).

٣ – التحليل الكهربائي الترسيبي (Precipitated Electrolysis) وفيه تترسب على القطب السالب كمية معينة من المعدن تتناسب وكمية التيار الكهربائي المار في محلول خلية التحليل الكهربائي (Electrolysis Cell) الذي يجفف ويوزن قبل وبعد اجراء التحليل الكهربائي .

وبالرغم من أن طرق التحليل الحجمي تتطلب شروطاً وخبرة جيدة عند استعمالها لتجاوز الأخطاء التي تنجم من عدم استعمالها بالطريقة الصحيحة . فأن هذه الطرق تفضل عملياً على طرق التحليل الوزني ذات النتائج الأكثر دقة بسبب بطء الأخيرة والحاجة الى وقت أطول نسبياً لتقديم نتائجها وهو وقت لاتسمح به وبشكل خاص السيطرة الكيميائية على العمليات الصناعية وتوجيه التفاعلات من أجل ناتج يتمتع بمواصفات السيطرة النوعية .

ثالثاً : – طرائق التحليل الآلي (Instrumental methods of Analysis)

تعتمد هذه الطرائق التي تستخدم في قياساتها أجهزة حديثة متطورة وخاصة . على قياس بعض الصفات ذات العلاقة المباشرة أوغير المباشرة مع تركيز المادة المراد تحليلها كمياً . وذلك اعتماداً على القياسات الآتية :

أ) الصفات شبيهة الضوء للمواد مثل :

1 – قياس الخواص الامتصاصية والانبعاثية للاشعاعات المختلفة على امتداد الاطوال الموجية المرئية وغير المرئية التي منها طيف الانبعاث Emission Spectroscopy) وطيف الامتصاص (Absorption spectroscopy) ومطياف الكتلة (Mass Spectroscopy).

2 – قياس الاشعاعات المنبعثة (Emitted Radiation) من العينة كالأشعاع الطبيعي والاصطناعي والتنشيط النيوتروني .

3 – دوران الضوء المستقطب (Polarized light) الذي يسببه النموذج.

4 – التحليل بقياس اللون (Colorimetric Analysis) وأساس هذا التحليل هو تدرج لون المجموعة المتفاعلة بتدرج درجة تركيز واحد أو اكثر من مكوناتها . وقد يكون اللون منسوباً للمادة المراد قياسها أو أن يكون لمادة كاشفة (Reagent) مناسبة تضاف اليها فتقارن شدة هذا اللون بشدة اللون الناتج من معاملة وزن معين من المادة الاصلية بنفس الطريقة . ويستخدم لهذا الغرض جهاز يعرف بمقياس اللون (Colorimeter) يضاء فيه موضع الرؤية بضوء طبيعي أو اصطناعي .

ب) التحليلات الكهربائية (Electro – Analytical) التي من بينها

1 – قياس التغير في معامل التوصيل الكهربائي لمحلول النموذج بطريقة التوصيل الكهربائي (Conductimitry).

2 – تحديد فرق الجهد لقطب في توازن مع النموذج بطريقة التحليل بفرق الجهد (Potentiometry) .

أن تقسيم التحليل الكمي الى الأقسام التي ذكرت لايستلزم الاقتصار في عملية تحليلية على الطرق الخاصة بقسم واحد من هذه الاقسام فمن العمليات التحليلية المطولة

ماقد يستلزم العمل بخطوات متتالية بأكثر من طريقة واحدة من الطرق المختلفة .

ومع ما تتميز به طرق التحليل الآلي من تطوير وسرعة غير أنها لاتعط النتائج الصحيحة الا في حالات التراكيز القليلة لمكونات المادة بما فيه الدقة في استخدامها في التراكيز العالية مع ماتحتاجه هذه الطرق من معايرة بالنسبة لمواد معينة بالطرق التقليدية اضافة الى ذلك فأنه تعيين المكونات بالطرق الآلية لاتتم بدقة الا اذا ازيلت اسباب التداخل بالطرق الكلاسيكية . ومن هنا فان تقسيم التحليل الكمي اقسامه المختلفة اضافة الى الطرق التقليدية والحديثة ليس الا تعبيراً عن مرحلة تاريخية وأن هذه التقسيمات تكمل بعضها الآخر وتستخدمان سوية في عمليات التحليل حسب الحاجة والظروف .

التحليل الحجمي بطريقة التسحيح (Titrimetric)

تعتبر طريقة التحليل الحجمي بالتسحيح من أهم الطرق المستخدمة في التحليل الكمي فالتسحيح عملية سريعة تعتمد على قياس أو تعيين حجم المحلول القياسي – يدعى أيضاً بالمسحح (titrant) اللازم للتفاعل كمياً مع حجم معين من محلول المادة المراد تقديرها ومن معرفة حجم المحلول القياسي المستعمل وتركيزه بالضبط وحجم محلول المادة المراد تقديرها ومن قوانين التكافؤ الكيمياوي المعروفة من الممكن حساب وزن المادة أو العينة المجهولة المراد تقديرها .

تتم عملية التسحيح بأن يضاف أحد المحلولين من أنبوبة مدرجة تدعى السحاحة (Burrette) الى دورق صغير يحتوي على حجم معين ومقاس بدقة باستعمال الماصة (Pipette) من محلول المادة المجهولة حتى تمام التفاعل بينهما . ويتوقف نجاح هذه العملية على الوسيلة التي يمكن فيها معرفة نقطة انتهاء التفاعل بطريقة غير مشكوك فيها سواء كان بالعين المجردة أو غير ذلك ومن أجل ضمان هذا التغيير يضاف للمحلول الذي يحتويه الدورق الصغير كمية قليلة (قطرة أو اكثر) من محلول يعرف بالدليل (Indicator) يتصف بتغير لونه الواضح بصورة مفاجئة وسريعة عند نقطة انتهاء التفاعل . على أن بعض المحاليل تكون ذات كشف ذاتي (ولهذا لايتطلب تسحيحها استعمال أي دليل) أي أن لونها يتغير بوضوح وفجأة عند نقطة انتهاء التفاعل وهو مايحدث عند تفاعل محلول برمنكنات البوتاسيوم مع محلول حامض الاوكساليك (Oxalic Acid المحتوي على قليل من حامض الكبريتيك على سبيل المثال .

ولا يشترط في جميع الاحوال أن يكون تغير اللون دليلا على الوصول لنقطة انتهاء التفاعل اذ قد يكون هذا التغير على صورة تعكر خفيف Slight turbidity
اضافة لوجود طرق كيميائية طبيعية للتأكد من انتهاء التفاعل مثل قياس فرق الجهد أو التوصيل الكهربائي .

وفي التسحيح النموذجي فان نقطة انتهاء التفاعل كما تظهر للعين تنطبق تماما مع نقطة انتهاء التفاعل نظريا مع وجود فرق صغير بين النقطتين يمثل الفرق بينهما خطأ التسحيح . وعلى هذا ينبغي دوما الاجتهاد في اختيار الدليل الأفضل وتكييف ظروف التجربة بحيث يكون الانحراف بين النقطتين أقل ما يمكـــن .

و بالرغم من أن التحليل الحجمي يتميز بحساسيته وسرعته ودقة نتائجه وسهولة اجراء حساباته وتجنبه لعمليات الفصل والوزن والتجفيف خلافا للتحليل الوزني فأن مما يسهل اختيار طريقة التحليل المطلوبة اذا ما أخذ علما بالشروط اللازم توفرها في تفاعلاتـــه .

شروط التفاعلات في التحليل الحجمي

يشترط في التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي أن تستوفـــي ما يلـــي : –

أ) يجب ان يحدث التفاعل ويجري بسرعة كبيرة وبعكسه فان عملية التسحيـــح ستستهلك وقتا طويلا . وفي بعض الحالات تساعد اضافة العوامل المساعـــدة (الحفاز) Catalyst على زيادة سرعة التفاعل .

ب) أن يكون التفاعل بسيطا يمكن أن يعبر عنه بمعادلة كيميائيـــة متكـــافئـــة Stoichiometry or Equivalent Proportion ودون أن يكون هناك اي تفاعل جانبـــي بين الدليل والمادة المجهولة .

ج) يجب أن يكون للتفاعل نقطة انتهاء واضحة . أو أن هناك دليل متوفر يظهر هذه النقطة بشكل متميز نتيجة تغير لونه مثلا .

د) أن يستمر التفاعل الى نهايتـــه .

واضافة لمراعاة مقاييس الأمان واستعمال الطرق التحليلية المفضلة لأنجاز هـــذا العمل فان اكتشاف المقدرة الفنية على استخدام الاجهزة والادوات تبدأ في المختبـــر

بفحص الطالب لها واستخدامها مستعينا بالايضاحات التي يقدمها له المشرفون .

أما الدقة في الحصول على النتائج في اقصر وقت ممكن فلا يتم الوصول اليه الا بتكرار العمل متجاوزا الاخطاء باتباع ارشادات المشرفين ومن ثم الاستغناء عن التوجيه بالتدريج وبالتالي فان الطالب في حاجة لتكرار العمل باستخدام هذه الاجهزة والادوات اكثر من حاجته الى دراسة مطولة لأوصافها وطرق استخدامها .

الاسس العملية للتحليل الحجمي

ومن هنا لابد أن تراعى في عملية التحليل الحجمي الاركان العملية للتحليل الحجمي التي يستند اليها وتتطلب بالضرورة دراستها وتوفرها كالآتي :

أ) الادوات القياس والادوات الاخرى كالدوارق المخروطية والموازين والاقماع وأفران التجفيف والمجففات وغيرها وتشمل الادوات القياس السحاحات (Burettes) والماصات (Pipettes) على اختلاف حجومها ودوارق القياس (Measuring or Volumetric flasks) وأسطوانات القياس (Measuring Cylinders) اضافة للاقداح الزجاجية (Beakers) وأنابيب الاختبار (test tubes) وغيرها .

ب) دلائل أوأية مادة أخرى أوأي تنظيم آخرلمعرفة نقطة انتهاء التفاعل .

جـ) مواد معروفة النقاوة تتصف بمميزات تسمح باستخدامها في تحضير المحاليل القياس (Standard Soluting) التي تكون ذات درجة تركيز معلومة ودقيقة بالضبط .

وتحضر المحاليل ذات التراكيز الثابتة باحدى الطريقتين التاليتين :-

أ) باذابة وزن مضبوط بدقة من مادة تتصف بكونها على درجة عالية من الثبات والنقاوة تسمى بالمادة القياس الاولية (Primary Standard Substance) في حجم معين لتعطي التركيز اللازم بالضبط .

ويشترط في المادة القياس الاولية هذه أن تكون : -

1 - ذات تركيب معروف . ويسهل الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة (100 %)
أو من السهل تنقيتها بعد الكشف أو معرفة الشوائب التي تحتويها بحيث لاتتجاوز
(0.1 - 0.2 %) كما يسهل تجفيفها في (110 - 120 م°) وحفظها في
حالة نقية . ومن الصعب أن تتوفر هذه المميزات في المواد المائية (Hydrated)
لأن من الصعب التخلص من الرطوبة السطحية تماماً دون أن يحدث انحلال جزئي .

2 - أن تكون المادة غير متميهة (Non – hydroscopic) كما يجب ان لاتكون قابلة
لاي تغير فيها خلال عملية الوزن .

3 - يجب أن يكون وزنها المكافيء كبيرا حتى تصبح اخطاء الوزن في حدود الأهمال

4 - يجب ان تكون المادة سهلة الذوبان في الماء تحت الظروف التي تستعمل فيها .

5 - ان يكون التفاعل مع المادة القياس من التفاعلات التي تظهر تماما عند نقطة
التكافؤ (Stoichiometric point) وان يتم بسرعة وبقوة وان يكون خطأ المعايرة
مما يمكن اهماله او يمكن حسابه بدقة .

6 - يجب الا يكون محلول المادة الاولية القياس ملونا قبل او بعد انتهاء عملية المعايرة
منعا لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لايجاد نقطة انتهاء التفاعل .

7 - يجب ان لاتتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية .

ومن امثلة المواد المستعملة كمواد اولية القياس موزعة وفقا لتفاعلات التحليل الحجمي
المركبات التالية : -

(1) القاعدية والحامضية :

كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 . البوراكس $Na_2B_4O_7 - 10H_2O$
حامض الهيدروكلوريك HCl ذو درجة الغليان الثابتة . حامض السكسنيك
$H_2C_4H_4O_4$ وحامض الفورميك CH_2O_2 .

(2) الترسب

الفضة (Ag) . نترات الفضة ($AgNO_3$) . كلوريد الصوديوم (NaCl) .
كلوريد البوتاسيوم (KCl) .

(3) التأكسد والاختزال :

ثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) . برومات البوتاسيوم ($KBrO_3$) .
يوديدات البوتاسيوم (KIO_3) . اليود (I_2) اوكسيد الزرنيخوز (As_2O_3) .
اوكسالات الصوديوم ($Na_2C_2O_4$) .

ب- تحضر تلك المواد التي لايمكن الحصول عليها في حالة نقية كالحوامض العضوية ومحاليل الهيدروكسيدات القلوية . بمحاليل ذات تراكيز تقريبية . ثم تعين تراكيزها بالضبط مع محاليل قياس ذات تراكيز معلومة مسبقا. وتسمى هذه المحاليل باسم المحاليل الثانوية وتدعى عملية تعيين تركيزها الصحيح بعملية المعايرة (Standarization) .

انواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي

هناك أربعة تفاعلات متميزة في التحليل الحجمي : -

أ) تفاعلات التعادل (Neutralization Reactions) وهي تفاعلات تستخدم :

1 - لقياس الحموضة (Acidimetry) عن طريق تسحيح القواعد الحرة (Free Bases) او تلك الناتجة من التحليل المائي (Hydrolysis) لأملاح الحوامض الضعيفة مع محلول قياسي او عياري لحامض .

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

2- لقياس القاعدية (Alkalimetry) ويتم ذلك بتسحيح الحوامض الحرة أو تلك الناتجة من التحليل المائي لاملاح الحوامض مع محلول قياس لقاعدة .
وبصورة عامة فأن تفاعلات التعادل الناتجة من تسحيح حامض مع قاعدة احدهما مجهولة التركيز والاخر معلوم . تعتمد على اتحاد أيون الهيدروجين (H^+) مع أيون الهيدروكسيد (OH^-) لتكوين الماء

$$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$

وبمعنى آخر

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

وذلك لأن كلا من الحامض والقاعدة يتأين تأيناً كاملا في المحلول ومن التفاعل يتضح بأن

وزنا مكافئاً من حامض HCl (36.5) هو الوزن الجزيئي للحامض . يتفاعل مع وزن مكافيء من القاعدة هيدروكسيد الصوديوم (40غم) – هو وزنها الجزيئي – أي أنه لو اذيب (36.5 غم) من حامض الهيدروكلوريك في لتر من المحلول . واذيب كذلك (40غم) من هيدروكسيد الصوديوم في لتر من المحلول . فأن (١ سم^3) من الحامض يعادل تماماً (1سم^3) من القاعدة. ومانقوله عن الوزن المكافيء نقوله ايضا عند اذابة ($\frac{1}{10}$) الوزن المكافيء أو أي كسر آخر من الحامض والقاعدة .

ب) تفاعلات الترسيب Precipitation Reactions وهي تفاعلات يعتمد انتهاء التفاعل فيها على تمام ترسيب المادة . وفي معظم الاحيان تكون نواتج هذه التفاعلات رواسب بسيطة تعتمد في انواعها على الايونات المتفاعلة التي هي ليست أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد .كما يحدث عند معايرة نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم حيث يترسب كلوريد الفضة الابيض اللون .

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

وفي مثل هذه التفاعلات لاتعاني الايونات المتحدة لتكوين الرواسب من أي تغيير في تكافؤاتها كما في المعادلة السابقة غير أن الراسب قد يتفاعل بعد تكوينه مع المادة المرسبة مكونا أيونات معقدة (Complex Ions) وهذا مايحدث عند تسحيح نترات الفضة مع (KCN). حيث يترسب في هذا التفاعل سيانيد الفضة الابيض اللون . لكنه سرعان مايذوب في زيادة من (KCN) مكونا سيانيد الفضة البوتاسيومي .

$$KCN + AgNO_3 \rightleftarrows AgCN + KNO_3$$

$$AgCN + KCN \rightleftarrows K[Ag(CN)_2]$$

وعندما يتم تفاعل جميع سيانيد البوتاسيوم . فأن اضافة نترات الفضة بعد ذلك تحدث تعكيرا يمكن بواسطته تحديد نقطة انتهاء التفاعل .

ج) تفاعلات الاكسدة والاختزال (Oxidation Reduction Reactions)

تتضمن هذه التفاعلات اتحادا بين أيونات المواد المتفاعلة مصحوبا بتغير تكافؤاتها أو انتقال الالكترونات . والمحاليل القياس في مثل هذه التفاعلات . اما أن تكون عاملا مؤكسدا (Oxidizing Agent) مثل برمنكنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) ويوديدات البوتاسيوم (KIO_3) وثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) واليود (I_2) وثنائي أوكسيد المنغنيز (MnO_2) أوعاملا مختزلا (Reducing Agent) مثل اوكسالات الصوديوم ($Na_2C_2O_4$) وكبريتات الحديدوز والامونيوم $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ وثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3.5H_2O$)

ومركبات القصديروز Sn^{2+} والكروموز Cr^{2+} وحامض الاوكساليك ($C_2O_4H_2 . 2H_2O$) وغيرها .

التحليل الحجمي بطريقة الترسيب
Precipitation method

عني فيما تقدم من شروحات بموضوع الكيمياء التحليلية بشكل خاص وبالذي تؤثره حامضية أو قاعدية المحاليل وتأثيراتها على بعضها الاخر وعلاقة ذلك في قيمة (pH)المحلول وكيفية ايجاد نقاط انتهاء التفاعل لاجراء الحسابات المطلوبة . ومن دون شك فانه من المفضل ان يزود القارىء بفكرة مبسطة عن تأثير قابلية ذوبان ناتج التفاعل من مفاعلة محلولين أو اكثر ذات تراكيز معروفة وتكوين الراسب الناتج ونقطة انتهاء التفاعل وهو مايدعى عادة باسم التحليل الحجمي بالترسيب . أن التفاعلات المستخدمة للقياس في التحليل الحجمي هذا تشابه تفاعلات الحموضة والقاعدية لانها لاتكون مصحوبة بتغير في التكافؤ اي انها لاتعاني من انتقال الالكترونات ولكنها تختلف عن تلك التفاعلات بكونها مصحوبة بتكوين رواسب من أهمها رواسب املاح الفضة . وتمثل نترات الفضة ($AgNO_3$) وملح الطعام (NaCl) وسيانيد الامونيوم اوالبوتاسيوم الكبريتي KCNS و NH_4CNS ونترات او كبريتات الزئبقيك $HgSO_4$ و $Hg(NO_3)_2$ من بين اهم مجموعة من المواد المستخدمة في تفاعلات الترسيب التي تتشابه بالتفاعلات التالية :

$$Hg^{2+} + 2CNS^- \rightarrow Hg(CNS)_2$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

وتتلخص طرق الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل بـ : -

١ -- تكوين راسب ملون ينتج مثلا عند اضافة محلول نترات الفضة الى محاليل الهاليدات مكونة رواسبا لهاليدات الفضة غير القابلة للذوبان بالماء (فيما عدا فلوريد الفضة الذي يذوب بالماء) بيضاء في حالة الكلوريد وبيضاء مائلة للصفرة لبروميد الفضة واصفر باهت ليوديد الفضة . ويتميز كلوريد الفضة بسرعة ذوبانه بهيدروكسيد الامونيوم وبقلة ذوبان البروميد فيها وعدمه في اليوديدات . وتتصف جميع هذه الهاليدات بأنها تتجبن بالرج وتقتم في الضوء غير ذائبة بحامض النتريك المخفف .

وفي الوسط المتعادل أو ضعيف القاعدة كثيرا (pH = 6.9 - 9) بالامكان معرفة نقطة انتهاء التفاعل بين محلول نترات الفضة ومحاليل الهاليدات ولايكتفي باضافة احد المحلولين للآخر حتى تمام الترسيب بل يجب إضافة قليل من محلول كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) الى الحجم المعين من محلول الكلوريد أو البروميد فيكسبه لونا اصفر ثم يضاف تدريجيا من السحاحة محلول نترات الفضة فيكون راسب كلوريد أو بروميد الفضة مع قليل من راسب كرومات الفضة :

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$$

ويزول الراسب الاحمر بالرج بسرعة ثم ببطء كلما اضيفت نترات الفضة وقارب التفاعل نقطة الانتهاء دلالة على ان معظم الكلوريد قد ترسب . وتستمر الاضافة بحيث ان اضافة قطرة من محلول النترات تكفي لاكساب المخلوط أثرا من لون أحمر مائل للسمرة لايزول بالرج دليلا على انتهاء التفاعل وتجاوزه بقليل . ويفسر عدم اتحاد ايونات الفضة المضافة مع ايونات الكرومات الا بعد تمام اتحادها مع جميع أيونات الكلوريد بكونه راجع الى حالة الترسيب الجزئي Fractional precipitation لكون هاليدات الفضة (الكلوريد والبروميد) هي الأقل ذوبانا من كرومات الفضة اضافة الى تركيز الكلوريد (Cl^-) العالي منذ بداية التفاعل بما يدعو لترسيب كلوريد الفضة اولا .

ولان ايونات الكرومات ($CrO_4^=$) تتحد مع أيونات الهيدروجين (H^+) مكونة حوامض ضعيفة وقلقة بما يقلل من تركيز ايونات الكرومات لهذا لاتصلح الكرومات كدليل لنقطة انتهاء التفاعل لكلوريد او بروميد الفضة في الوسط الحامضي لان راسب كرومات الفضة الاحمر (Ag_2CrO_4) يذوب في الحوامض ولغرض استعماله كدليل في المحاليل الحامضية لتقديرات البروميدات أو الكلوريدات . لذلك يجب ان تعادل محاليها تماما باضافة هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم أو يضاف اليها مقداراً من كاربونات الكالسيوم النقية اكثر مما يلزم لتعادلها ثم تعاير بنترات الفضة .

ولاتصلح هذه الطريقة في مقايسة اليوديد مع نترات الفضة لصعوبة التميز في لون الخليط لاحتوائه على يوديد الفضة .

2 - استخدام دلائل الامتزاز (Uses of Adsorption Indicators) :

يقصد بالامتزاز تجمع مادة على الطبقة السطحية لمادة اخرى والتصاقها بها قليلا لاحتفاظ الاجسام الصلبة بصفة عامة بطبقة رقيقة من الغازات تلتصق بسطوحها . ووفقا لهذه الفكرة ينبغي استخدام دلائل داخلية من اصباغ عضوية مناسبة تمتصها الرواسب حال الوصول

الى نقطة التكافؤ فينشأ عن ذلك تغير فجائي واضح على سطح الراسب في المخلوط . وتدعى هذه الدلائل باسم دلائل الامتزاز التي تتكون من حبيبات متوسطة الحجم نسبيا فهي اكبر من الجزيئات واصغر من حبيبات الرواسب الغروية ولذلك فانها تمر من ورق

الترشيح كما تمر الجزيئات فيستعان على فصلها من المحاليل بالترشيح الغشائي(Dialysis)٠ فعند اضافة محلول نترات الفضة لمحلول ملح الطعام . مثلا . يتكون راسب غروي من كلوريد الفضة على هيئة كرة مكونة من عدة جزيئات من كلوريد الفضة وما في المحلول من ايونات (Na^+) و (Cl^-) على هيئة كرات صغيرة . فان حبيبة الراسب الكبير تتغلف بطبقتين من الكرات الصغيرة – الطبقة الداخلية مكونة من أيونات الكلور السالبة وتعرف بطبقة الإمتزاز الاولى والطبقة الخارجية مكونة من أيونات الصوديوم الموجبة وتعرف بطبقة الامتزاز الثانوي – ويلاحظ أن طبقة الامتزاز الاولى تتكون من أيونات الكلوريد لا الصوديوم وذلك لان حبيبات الراسب تعمل على أن تكون أيونات هذا الامتزاز الاولي من نوع الايونات المتكونة منها جزيئاتها .

وبزيادة اضافة نترات الفضة الى الخليط يتزايد الراسب حتى يصل الى نقطة انتهاء التفاعل وتنفذ من المخلوط كل أيونات الكلوريد . فاذا ما اضيف من نترات الفضة اي اثر يزيد عما يلزم للتفاعل فان حبيبات الراسب تمتص أيونات الفضة(Ag^+) المضافة امتصاصا اوليا لانها من نوع الايونات المتكون منها الراسب كما تمتص أيونات(NO_3^-) امتصاصا ثانويا .

3 - تكوين مركب ملون يذوب في المخلوط :

استعملت هذه الطريقة من قبل فولهارد عام 1878 لمعايرة نترات الفضة المحمضة بحامض النتريك مع محلول قياس لثايوسيانيد البوتاسيوم أو الامونيوم باستخدام محلول نترات اوكبريتات الحديديك كدليل داخلي . فباضافة قليل من محلول الدليل الى محلول نترات الفضة ثم اضافة محلول الثايوسيانات تدريجيا الى المخلوط يحدث اولا راسب ابيض من ثايوسيانيد الفضة .

$$Ag^+ + CNS^- \rightarrow AgCNS \downarrow$$
$$AgNO_3 + NH_4CNS \rightarrow AgCNS + NH_4NO_3$$

ولايذوب الراسب في حامض النتريك ويتزايد الراسب كنتيجة للاستمرار باضافة الثايوسيانات وتقل ايونات الفضة في المخلوط حتى تنفذ منه وعندها فان اضافة قطرة من محلول الثايوسيانات تتفاعل مع الدليل كما يلي :

$$6NH_4CNS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe(CNS)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$

ويذوب ثايوسيانات الحديديك الناتج في المحلول مكونا لونا دمويـــا احمـــرا .

ويحتوي الجدول التالي أهم الدلائل المستعملة في تفاعلات التحليل الحجمي بالترسيب :

الدليـــــــل	طريقة التحضيـــر	التغير فـــي اللـــون من	التغير فـــي اللـــون الى	الاســـــــتخدام
كرومات البوتاسيوم	يذاب (5) غم في (100) سم^3 من الماء	اصفر	احمر مائل للسمرة	يضاف الدليل الى محلول الكلوريد أو البروميد لمعايرته مع محلول نترات الفضة حينما يكون المحلولان متعادلين .
كبريتات الحديديك او نترات الحديديك	يغلي محلول مشبع من كبريتات الحديدوز مع نصف حجمه من حامض النتريك المركز حتى انقطاع تصاعد NO_2	ابيض	احمر	يضاف الدليل الى محلول نترات الفضة المحمضة بحامض النتريك لمعايرته مع محلول الثايوسيانات
الفلوريسين	يذاب (0·1) غم من المادة في 100 مل من الكحول (70 %) او يذاب (0·1) غم من الملح الصوديومي في (100) مل من الماء	اصفر باهت	احمر	ضاف الدليل الى محلول متعادل من الكلوريد أو لبروميد أو الثيوسيانات لمعايرته مع نترات الفضة ويمكن استخدامه مع الهاليد الحامضي بعد معادلته بزيادة قليلة من خلات الصوديوم ويصلح لمعايرة المحاليل المخففة الى مابين 0·05 – 0·005 N

الجدول رقم (8) الدلائل المستعملة في الترسيب بواسطة الحجوم .

التحليل بقياس الاكسدة والاختزال
Oxidimetry and Reductimetry

اشير لتفاعلات هذا القسم من التحليل سابقا واوضح بأنه يختلف عن غيره بكونه يكون دوما مصحوبا بتغير في التكافؤ أو انتقال الالكترونات بحيث تكون المواد المتفاعلة مانحة أو مكتسبة . ويتناول هذا التحليل العديد من العوامل المؤكسدة والمختزلة . وسيقتصر فيما يلي على امثلة تتعلق بشكل مباشر في التحليل الحجمي من أهمها .

١ - تفاعلات برمنغنات البوتاسيوم :

تكون برمنغنات البوتاسيوم على شكل بلورات ذات لون أوجواني قاتم خالية من ماء التبلور . قليلة الذوبان بالماء . وهي عامل مؤكسد قوي . تنبعث منها نسبة معينة من الاوكسجين اذا سخنت الى نحو (240°م) وتتخلف المنغنات

$$6KMnO_4 \rightarrow 3K_2MnO_2 + 3MnO_2 + 3O_2$$

وينبعث منها الاوكسجين بنسب اخرى عند تسخينه مع حامض الكبريتيك المركز أو هيدروكسيد الصوديوم .

أما في التحليل الحجمي فيستخدم محلول البرمنغنات عاملا مؤكسداً وتختلف نسبة الاوكسجين الفعال باختلاف حالة التفاعل كما يلي -

أ) في الوسط الحامضي

يمكن التعبير عن التفاعل باحدى المعادلتين :

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2O + 2MnO + 5O$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

والمعادلتان فرضيتان لتفسير مايحدث عمليا للدلالة على نوع انحلال البرمنغنات ونسبة الاوكسجين الفعال بوجود الحامض المخفف والعامل المختزل . وبالامكان التعبير عن التفاعل أيونيا كما يلي -

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

ويظهر من انخفاض عدد تأكسد المنغنيز اثناء التفاعل بأن الوزن المكافيء يساوي $\frac{1}{5}$ الوزن الجزيئي (31.606) وهذه هي اكثر الحالات استخداما في التحليل الحجمي

ب) في الوسط القاعدي الضعيف مثل كاربونات الصوديوم أو البوتاسيوم يمكن أن يعبر عن التفاعل بالمعادلة الفرضية التالية.

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2O + 2MnO_2 + 3O$$

أو بالمعادلة الايونية

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$$

وعندها فالمكافيء الغرامي يساوي $\frac{1}{3}$ الوزن الجزيئي (52·68)

ج) في الوسط القاعدي الشديد مثل NaOH و KOH يعبر عن التفاعل هـذا بالتالي :

$$4KMnO_4 + 4KOH \rightarrow 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$$

أو بالمعادلة الايونية

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^=$$

لذلك فأن المكافيء الغرامي لها مساو لوزنها الجزيئي . وهكذا يظهر لنا أن نورماليـة

محلول برمنغنات البوتاسيوم تعتمد على الوسط الذي يتم فيه التفاعل وشروطه ووفقا لهذا فأن لها ثلاثة أوزان مكافئة اكثرها استعمالا هو أقلها المساوي $\frac{1}{5}$ وزنها الجزيئي .

ومع أن برمنغنات البوتاسيوم تتميز في التحليل الكيميائي بأن محلولها عامل مؤكسد قوي صالح للتفاعل مع كثير من العوامل المختزلة الا أنها ليست جيدة كمادة أولية للتحليل لأن من العسير تجهيزها نقية خالية . خاصة من ثنائي أوكسيد المنغنيز .كما انها بسبب من شدة قوتها المؤكسدة تتأثر بالشوائب العضوية وغيرها مما يتصل بها من الماء أو الآنية فتختزل الى (MnO_2) الذي ينشط بدوره للعمل كوسيط لانحلال البرمنغنات في المحلول انحلالا ذاتيا . ومن هنا يجب مراعاة النظافة القصوى في الآنية المستخدمة لحفظ المحاليل القياس للبرمنغنات مع عدم استخدام سدادات المطاط أو السحاحات ذات-الصنابير المشبكية . ولايقتضي لاستخدامها في المعايرة استعمال أي دليل للاهتداء الى نقطة انتهاء التفاعل حيث يختفي لون محلول البرمنغنات عند اضافته من السحاحة تدريجيا الى محلول العامل المختزل في الوسط ودرجة الحرارة المناسبين .

ولتحضير محلول قياس للبرمنغنات يحضر اولا محلول ذو تركيز تقريبي ثم تقاس عياريته الحقيقية بعد معايرته مع محلول قياس مضبوط لعامل مختزل بالطريقة المناسبة كحامض الاوكزاليك . ويلاحظ أن اكثر تفاعلات البرمنغنات في التحليل الحجمي تجري في وسط محمض بحامض الكبريتيك وليس الهيدروكلوريك أو النتريك لان الاخير عامل مؤكسد بذاته والاول يتفاعل معها وفقا لما يلي –

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$$

ولذلك فأن استخدامها يسبب خطأ في القياس . ومن هنا وجب استعمال حـامـض

الكبريتيك المخفف دون غيره حيث يضاف الى محلول العامل المختزل قبل معايرته بمحلول البرمنغنات .

تفاعلات ثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) ;

هي بلورات ذات لون برتقالي مائل للاحمرار خالية من ماء التبلور وتنصهر عند (398) م دون تحلل . وتذوب نوعا ما في الماء البارد ولكنها كثيرة وسهلة الذوبان بالتسخين ولهذا فأن تنقيتها بالبلورة المتكررة سهلة . وهي عامل مؤكسد قوي مهم يتميز عن برمنغنات البوتاسيوم في التحليل الحجمي بكونه يمكن تجهيزه كبلورات فائقة الدرجة من النقاوة وأن محاليلها ثابتة التركيب قليلة التأثر بالمواد العضوية المختزلة ولذلك فهي مادة أولية جيدة للتحليل . أضافي الى أن محلولها لايتأثر بحامض الهيدروكلوريك . طالما كان المخلوط باردا لايتعدى قوة الحامض ($2\ N^-$) . وعندها فأن محاليل هذه المادة أفضل لتقدير الحديد في معاونة وذلك باذابة عينات من هذه المعادن في حامض الهيدروكلوريك يختزل الحديديك فيها الى حديدوز بواسطة كلوريد القصديروز وتستخدم البلورات لتحضير محلول قياس مؤكسد في وسط محمض بحامض الكبريتيك أو الهيدروكلوريك وتستخدم المعادلات التي سبق وشرحت في تعين وزنها المكافيء للاهتداء الى نقطة انتهاء التفاعل باستعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم عند اضافته لمحلول العامل المختزل في وسط حامضي للكبريتيك أو الهيدروكلوريك. تتميز الكرومات بزوال لونها البرتقالي وتجمع لون كبريتات أوكلوريد الكروميك المائل للخضره في المخلوط وفقاً للتفاعلات التالية :

$$K_2Cr_2O_7 + 8\,HCl \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 4H_2O + 3O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + (\,Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3O$$

وبمجرد تخطي نقطة انتهاء التفاعل يصبح اللون الناتج خليط من هذين اللونين . وفي مثل هذا التحول لايصبح من الهين ايجاد نقطة انتهاء التفاعل دون استخدام دليل مناسب للاهتداء اليها باحدى الطريقتين / -

أ) استخدام مركبات عضوية عطرية (اروماتية) كدلائل داخلية مثل ثنائي فنيل أمين diphenylamine (C_6H_5)$_2$ NH أوفنيل أنيلين (Phenylaniline)
وهي قواعد ضعيفة تحضر محاليلها باذابة الدليل في حامض الكبريتيك المركز بحيث يكون تركيزها 1 % . وعند المعايرة يضاف الى محلول الحديدوز ثلاث قطرات من محلول

الدليل ثم (5) سم^3 من حامض الفوسفوريك (85 %) فيكتسب المخلوط لونا اخضرا ثم يضاف محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم من السحاحة تدريجيا حتى يتحول اللون الى ارجواني أو بنفسجي قاتم مائل للزرقة ثابت عند الرج دليل على انتهاء التفاعل.

ب) استخدام محلول حديدي سيانيد البوتاسيوم $K_3Fe(CN)_6$ دليلا خارجيا. وهذه بلورات ذات لون احمر داكن سهلة الذوبان بالماء يتفاعل محلولها مع

محلول الحديد الحديدوزي

$$2K_3Fe(CN)_6 + 3FeSO_4 \rightarrow \underline{Fe_3[Fe(CN)_6]_2} + 3K_2SO_4$$

حيث يتكون راسب ازرق من حديدي سيانيد الحديدوز.

ولتحضير الدليل (محلول سيانيد البوتاسيوم الحديديكي $K_3Fe(CN)_6$ يجب غسل بلوراته النقية بالماء المقطرعدة مرات لازالة الغلاف المحيط بها من السيانيد الحديدوزي $K_4Fe(CN)_6$ الناتج عن اختزالها بسبب تعرضها لضوء الشمس. ثم تذاب بمحلول مخفف لايتعدى تركيزه (0.1 %) بحيث يبدو عديم اللون أو على الاكثر ذا صفرة باهتة. ولاستخدام الدليل توضع قطرة منه على الخزف أو الزجاج فوق صفحة من الورق الابيض تنقل اليها بنفس الطريقة قطرة من المخلوط الحديدوزي خلال المعايرة. فان تكون بالقطرة لون أزرق دل ذلك على وفرة الحديد الحديدوزي بالمخلوط فيضاف اليه من السحاحة محلول ثنائي الكرومات ويكرر الكشف من آن لآخر خلال المعايرة فيتبدل اللون نحو الخضرة الى أن يختفي بحيث لايتبين اختلاف بين قطرتين متتاليتين مما يشير الى الوصول لنقطة انتهاء التفاعل.

3- التفاعلات المشتملة على اليود (القياس اليودي):

اليود بلورات ذات لون اشهب قاتم مائل للزرقة. قليلة الذوبان بالماء جدا ولكنها سهلة الذوبان في محلول يوديد الصوديوم أو البوتاسيوم وفي الكحول والايثر والاسيتون مكونة محلولا اسمر اللون. وفي رباعي كلوريد الكاربون وثنائي كبريتيد الكاربون والكلوروفورم والبنزين وغيره من الهيدروكاربونات مكونة محلول بنفسجي. وتعلل سهولة ذوبانها في محلول اليوديد الى اتحاد جزيئات اليود الوافرة في المحلول مكونة ثلاثي اليوديد أو ثلاثية اليود $I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$

ويتفاعل هذا المحلول مع محلول عامل مختزل يتجه التفاعل نحو اليمين مؤديا

لاستهلاك اليود الخالص في المحلول الى أن يتم احلال الايونات الثلاثية .

واليود عامل مؤكسد اضعف من البرمنغنات والكرومات لكن باستطاعة محلوله أكسدة محاليل العوامل المختزلة القوية أكسدة تامة ومنها :

$$Na_2S_2O_3 \, . \, SnCl_2, H_2SO_3 \, , \, H_2S$$

كما يؤكسد محلوله في المحيط المتعادل او الحامضي القليل جدا محاليل العوامل المختزلة الاضعف من التي ذكرت سابقا مثل $H_3AsO_3, As_2O_3, Sb_2O_3$ اكسدة كاملة . ان تقدير هذه العوامل المختزلة القوية والضعيفة بمعايرتها بمحلول قياس لليود هو مايسمي بالقياس اليودي(Iodimetry) : اما تقدير العوامل المؤكسدة فيتضمن اضافة مقدار كاف من يوديد البوتاسيوم او الصوديوم الى مقدار معين من محلول العامل المؤكسد بحيث يزيد اليوديد عمايلزم لتمام اختزال العامل المؤكسدة كما في المثـــال

$$H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4^{-} + 2H_2O$$

حيث ينفصل مقدار من اليود يكافيء المقدار المذاب من العامل المؤكسد ثم يقاس اليود المنفصل مذابا في الزائد من اليوديد بواسطة محلول قياس لعامل مختزل مناسب من بين العوامل المختزلة السالفة الذكر– هو عادة $Na_2S_2O_3$ وتقدير العوامل المؤكسدة بهذه الطريقة هو المقصود بالقياس اليودوي(Iodometry) ومن هذه العوامل المؤكسدة $KMnO_4, KClO_3, KBrO_3, CuSO_4, K_2Cr_2O_7$ وبموجب معادلات التاكسد والاختزال يظهر واضحا بأن الوزن المكافيء لليود يساوي $\frac{1}{2}$ وزنه الجزيئي او ما يساوي الوزن الذري لليود .

وللاهتداء الى نقطـــة انتهـاء التفاعــل تستخـدم عادة الطـرق التـاليـــة :

أ) باستخدام النشاء :– مع ان لمحلول اليود في يوديد البوتاسيوم لون شديد يتدرج بزيادة التركيز من صفرة مائلة للسمرة الى سمرة قاتمة وهو لون واضح يكفي للاهتداء لنقطـــة انتهاء التفاعل الا انه ولغرض زيادة الايضاح يستخدم محلول النشأ كدليل داخلي.يضاف قليل منه الى المخلوط المتفاعل في الوقت المناسب اثناء المعايرة حيث يتحد النشأ مع اقل زيادة من اليود في وجود اليوديد مكونا مركبا شديـــد الزرقة ومعقد التركيـــب . وهذا الكشف شديد الحساسية لليود . ويفضل في الاستعمال محلول النشأ القابل للذوبان (Soluble starch) لامكانية حفظه صالحا للاستعمال لاكثر من يوم ويحضر بمزج (1) غم من النشأ القابل للذوبان (يحضر بمعالجة النشأ العادي بحامض معدني حتى يتحول بغير تسخين الى ناتج يتحلل جزئيا بالماء ويذوب بالماء الساخن ولايجمد بالتبريد)

بقليل من الماء ثم تضاف العجينة تدريجيا الى(100)مل من الماء المغلي مع التحريك والاستمرار بالغليان نحو دقيقة . ويبرد المحلول ثم يذاب فيه نحو3غم من يوديد البوتاسيوم ويمكن حفظ هذا المحلول للاستعمال زمنا طويلا خاصة اذا اغطي بطبقة من مادة التولوين العضوية .

وعند استخدام النشأ دليلا داخليا عند مقايسة محلول اليود بمحلول مختزل يضاف اليه من السحاحة (لاتصح اضافة النشأ الى محلول اليود الا بعد أن يتقدم التفاعل خلال المعايرة نحو نقطة انتهاء التفاعل كي يقل مقدار اليود الخالص في المخلوط ويخف اللون الى اصفر باهت وعندئذ يضاف نحو (2) سم^{3}من محلول النشأ فيتكون اللون الازرق ثم تكمل المعايرة ببطء حتى تكفي قطرة من المحلول المختزل المضاف لتزيل اللون الازرق من المخلوط .

ب) باستخدام رباعي كلوريد الكاربون (CCl_4) :

يستخدم رباعي كلوريد الكاربون بدلا من النشأ للكشف عن نقطة انتهاء التفاعل في تفاعلات اليود . وهذا السائل العضوي مذيب جيد لليود يكون محلول اليود فيه ذو لون بنفسجي شديد وواضح حتى في المحاليل المشتملة على نسب ضئيلة من اليود . ولاستخدامه دليلا يوضع محلول اليود مع مايكفي من يوديد البوتاسيوم في دورق ذو سداد محكم من الزجاج ثم يضاف مابين(5 – 10) مل من CCl_4 فيرسب هذا القدر من السائل في قاع الاناء طبقة بنفسجية محملة بكثير من اليود . ثم تبدأ المعايرة باضافة محلول العامل المختزل من السحاحة مع الرج قليلا فيخف لون الطبقة العضوية تدريجيا حتى اذا ماخف اللون كثيرا تضاف قطرات المحلول من السحاحة قطرة فقطرة مع سد الدورق ورج المخلوط عقب كل اضافة حتى تكفي قطرة لتزيل اللون من الدليل في قاع المخلوط دلالة على تمام التفاعل . وبالامكان استخدام الكلوروفورم بدلا من رباعي كلوريد الكاربون في الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

الفصل الثاني

المحاليل تصنيفها

الحقيقية الغروية العالقة طرق التعبير عن تركيز المحاليل

الأخطاء في التحليل الكمي

المحاليل (Solubility) **تعريفها (Definition)**

أنواعها (Types) **الاذابة وقابلية الذوبان (Solutions)**

يعرف المحلول بأنه خليط متجانس من مادتين على الاقل مختلفتين لاتتفاعلان كيميائيا مع بعضهما ويمكن تغيير نسب مكوناته ضمن حدود معينة . أما الاذابة فتعرف بأنها اختفاء ذرات(atoms) أو جزيئات (Molecules) أو أيونات (Ions) المادة المذابة (Solute) بين ذرات وجزيئات المادة المذيبة (Solvent) وتتصف المحاليل عموما بالتوزيع المنتظم لذرات أو جزيئات أو أيونات المادة المذابة في المذيب . وبسهولة استعادة المذيب أو المذاب من المحلول وفصلهما عن بعضهما بطرق بسيطة .

ولا يقتصر المحلول على المواد الصلبة المذابة في السائل .كما يتبادر لاذهاننا . فقد يكون الطور النهائي للمحلول غازا أو صلبا أو سائلا كالاتي غير اننا سنقتصر في دراستنا لهذه المحاليل وفقا لمتطلبات الكيمياء التحليلية على محاليل المواد الصلبة في السوائل .

المذاب		المذيب	مثال للمحلول الناتج
غاز	في	غاز	امتزاج CO_2, N_2, O_2 وغيرها في الهواء .
سائل	في	غاز	بخار الماء في الهواء
صلب	في	غاز	الغبار في الهواء
سائل	في	سائل	الكحول في الماء
صلب	في	سائل	ملح الطعام في الماء
غاز	في	سائل	CO_2 في الماء كما في مشروب الصودا.
صلب	في	صلب	كما في السبائك (Fe أو Cu وغيرها)
سائل	في	صلب	الزئبق في النحاس
غاز	في	صلب	امتصاص الغازات السامة في كاربون اقنعتها. أو الهيدروجين المذاب في البلاديوم .

والمحاليل انواع مختلفة يمكن باعتماد حجم المذاب أو تركيزه تحديدها وكما يلي : –

أ) انواع المحاليل بالنسبة لحجم ذرات أو جزيئات أو أيونات المادة المذابة في المحلول ثلاثة : –

1 - المحاليل الحقيقية (True Solutions) وهي المحاليل التي تتوزع فيها دقائق المذاب الصلب توزيعا متجانسا في انحاء السائل . ولا يمكن فصل الصلب المذاب بالترشيح ولابالتركيد بفعل الجاذبية . كما أنه لايؤثر على شفافية السائل المذيب ولاتسبب دقائقه انتشار الضوء (Scattering) فلا ترى بالعين - تأثير تندل (Tyndall effect) كمحلول كلوريد الصوديوم أو السكر في الماء .

2 - المحاليل العالقة (Suspended Solutions) وهي المحاليل التي تكون فيها دقائق المذاب عالقة في السائل المذيب بحيث يمكن رؤيتها بالعين المجردة أو بالمجهر ويمكن فصل السائل عنها بالترشيح أو التركيد ومثالها معلق الطين بالماء .

3 - . المحاليل الغروية (Colloidal Solutions) وهي محاليل تتكون من مجاميع جزيئية مشحونة بشحنة كهربائية متماثلة منتشرة في السائل المذيب يتراوح قطرها بين 1 - 200 . ملي ميكرون . لاترى بالمجهر الخارق ولاتنفصل بالتركيد مالم تضاف اليها مواد كيميائية تتسبب في ترسيبها . ويغلب ان تمر جزئيا على الاقل من ورق الترشيح .

ب) وتقسم المحاليل بالنسبة لتركيز المذاب في حجم معين وبدلالة درجة الحرارة الى : -

1 - المحاليل المشبعة (Saturated Solutions) وهي المحاليل التي مايذوب فيها من المذاب في المحلول يساوي مايترسب منه . اي ان المذاب يكون بتوازن حركي مع المحلول . وعندها فان كمية المذاب المتبقية في حجم المحلول الثابت في درجة حرارة معينة تظل ثابتة .

اما قابلية الذوبان (Solubility) للمذاب في المادة المذيبة بتلك الدرجة فتعني تركيز المحلول المشبع في الدرجة الحرارية .

2 - المحاليل غير المشبعة (Unsaturated Solutions) وهي المحاليل التي يكون لمذيبها القدرة على اذابة كمية اخرى من المادة المذابة بتلك الدرجة الحرارية لان تركيز المحلول اقل من تركيز المحلول المشبع لنفس المادة وبالتالي فلا توازن حركي بين المذاب والمذيب .

3 - محاليل فوق الاشباع (Super Saturated Solutions) وهي محاليل تحوي تركيزا اعلى من تركيز المحلول المشبع لنفس المادة المذابة . ويحدث هذا كنتيجة لامكانية المذيب من اذابة كمية اخرى من المذاب بعد رفع درجة حرارته .

ولايكون مثل هذا المحلول في حالة مستقرة ولذلك فأنه يميل لترسيب الكمية الزائدة من المذاب عن حد الاشباع الى ان تبلغ حالة التوازن الحركي . وصولا الى المحلول المشبع .

ان الانواع الأخيرة من المحاليل تعتمد في تقسيمها على ثبات حجم المذيب ودرجة حرارة المحلول . فلو افترض بان حجما قدره (20سم^3) من الماء بدرجة حرارة الغرفة 20 مْ قد اضيفت اليه كمية من السكر وذابت فأن المحلول يظل محلولا غير مشبع (حسب التعريف) كلما كانت الكمية المضافة لهذا الحجم من الماء بتلك الدرجة الحرارية قابلة للذوبان . ولكن اضافة كمية اخرى وبقاءها مترسبة فان المحلول في تلك الدرجة الحرارية الثابتة أصبح مشبعاً . ومن اجل اذابة هذه الكمية فبالامكان رفع درجة حرارة المحلول (مع ثبات حجم المذيب) وعندها تذوب الكمية المترسبة اواية زيادة عليها ويصبح مشبعا اذا لم يذب اكثر من ذلك . غير ان هذا المحلول الذي اسميناه غير مشبع بدرجة الحرارة الجديدة هو محلول فوق الاشباع بدرجة الحرارة الاولى لان هذا المحلول اذا خفضت درجة حرارته من العالية الى المنخفضة فستعود نفس كمية السكر التي ذابت لتترسب مرة اخرى .

ان قابلية الذوبان (Solubility) التي تعرف بكونها كمية المذاب القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب بدرجة حرارية معينة تمثل في الواقع ترجمة فعلية لما يمكن ان يطلق عليه صفة امكانية ذوبان مادة مافي مذيب من عدمه . ان جميع المواد لها قابلية الاذابة ولكن هذه الاذابة تعتمد اساسا على نوع المذاب ونوع المذيب بشكل عام ومايدعى بعدم ذوبان مادة ما يقصد منه بأن مايذوب من هذه المادة انما هوكمية قليلة جدا بحيث يمكن اهمالها والواقع أن في الكثير من الاحيان يشاهد بأن بعض المواد حين لاتذوب في مادة معينة فهي قابلة للذوبان في مادة اخرى . وماقيل عن اعتماد هذه العملية على نوع المذاب ونوع المذيب وطبيعتها انما يمكن تفسيره بتوضيح العلاقة بين التركيب الكيميائي للمادة المذابة والمادة المذيبة . ولانه في الاساس يستعمل الماء كمذيب في الكيمياء التحليلية. والاملاح والحوامض والقواعد وغيرها كمادة مذابة فيه . كما انه في الغالب يحتاج الى بعض الصبغات (مواد عضوية) وهي لاتذوب في الماء مما يحفز لاستعمال مذيبات اخرى لها غير الماء . عليه فأنه لابد لزاما من تفهم (استنادا لما تبين) كيف تتم عملية الاذابة وعليه تقسم هذه الظاهرة الى الآتي : -

أ) ذوبان المواد الصلبة غير المستقطبة non - polar في الماء : من امثلة هذه الاذابة . ذوبان بلورات اليود وهو مادة غير مستقطبة في الماء وهو مذيب مستقطب (Polar Solvent). المعروف بأن اليود قليل الذوبان جدا بالماء ويعزى سبب ذلك الى ماسيتضح في تفسير العملية هذه .

تتكون بلورة اليود من جزيئتين له (I_2) ترتبطان مع بعضهما بفعل قوى فاندرفال وبقوة كافية لتكوين البلورة الصلبة لليود . غير أن ذرتي اليود في الجزيئة الواحدة ترتبطان مع بعضهما بآصرة تساهمية اقوى من قوة ارتباط الجزيئات لتكوين البلورة . ولهذا فأن اضافة بلورات اليود الى الماء وبمجرد ملامستها له ينتج عنه تحطيم القوة الفاندرفالية المسببة لتكوين البلورة . وبهذا تتحرر جزيئات اليود المائية (Hydrated Iodine Molecules) التي تصطدم بـ البلورة عائدة الى الحالة الصلبة وبالعكس . ويستمر ذلك الى أن يصبح معدل تحرر عدد الجزيئات من البلورة الى الماء مساو لعددها الراجع لتكوين بلورة اليود مجددا وعندها يصل اليود الى قابلية ذوبانه ويكون المحلول مشبعا بحصول حالة التوازن الدايناميكي هذا .

أن سبب قلة ذوبان اليود يعزى لقوى ضعيفة تؤثر وتعمل بين جزيئة اليود وبين جزيئات المادة المستقطبة وهي قوة ليست بالكافية لمنافسة قوة الآصرة الهيدروجينية التي تربط جزيئات الماء مع بعضها .

على أن اليود من ناحية اخرى سريع الذوبان في الكحول والايثر لكون قوى الجذب العاملة بين جزيئاته وجزيئات هذه المذيبات أقوى بكثير من تلك القوة التي تعمل على ترابط جزيئات الكحول أو الايثر مع بعضها .

ب – ذوبان المواد الصلبة المستقطبة (الايونية) Ionic or polar في الماء :
يفسر ذوبان هذه المواد التي من امثلتها ملح الطعام (NaCl) أنه باضافة هذه المواد الى الماء . فأن قوة جذب جزيئات الماء المتأتية عن الاستقطاب Polarity للايونات المكونة لبلورة المادة الصلبة تكون أقوى من تلك القوى المكونة للبلورة كنتيجة لترابط الايونات المتعاكسة الشحنة مما يسبب هدم البلورة وبالتالي ذوبان المادة في الماء حيث تكون الايونات المتحررة مع جزيئات الماء المستقطبة أيونات مائية Hydrated Ions ولحين حصول عملية التوازن الحركي يصل المحلول الى حالة الاشباع .

ويمكن التعبير عن عملية ذوبان ملح الطعام وتكوينه للايونات المائية بالتفاعل التالي :

$$Na^+Cl^- + (x + y)H_2O \rightarrow Na^+ \cdot x(H_2O) + Cl^- \cdot y(H_2O)$$

التعبير عن كمية المادة المذابة Expressing Amount of Solute

قد يتم التعبير عن كمية المادة المذابة في المذيب بطرق متعددة من بينها وزن المذاب مقاسا بوحدات الوزن الاعتيادية كالغرام ومضاعفاته واجزاءه . غير أن المألوف في الكيمياء

التحليلية . للتعبير عن كمية المادة المذابة Expressing Amount of solute
هي الاصطلاحات التالية : -

1 - الوزن الذري الغرامي Gram - Atomic weight : وهو الوزن الذري للعنصر مقدرا بالغرامات .

2 - الوزن الجزيئي الغرامي أو المول Gram Molecular weight (mole) :
وهو وزن الصيغة الجزيئية للمركب أو الوزن الجزيئي للعنصر مقدرا بالغرامات . فالوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم = 40 غم ولحامض الهيدروكلوريك 36.5 غم. ويتم حساب وزن الصيغة الجزيئية للمركب على اساس مجموع الاوزان الذرية للمركب للعناصر المكونة له مقدرة بالغرامات ولهذا فالوزن الجزيئي للمركبين السابقين محسوبة كما يلي :-

أ) لهيدروكسيد الصوديوم (NaOH)

$$NaOH = Na + O + H$$
$$= 23 + 16 + 1$$
$$= 40$$

ب) لحامض الهيدروكلوريك (HCl)

$$HCl = H + Cl$$
$$= 1 + 35.5$$
$$= 36.5$$

3 - غرام - أيون Gram - Ion : يقصد بهذا الاصطلاح التعبير عن أوزان الايونات التي يحتويها المركب مقدرة بالغرامات كما في التالي : -

أ) أن الصيغة الجزيئية أو المول الواحد لخلات الصوديوم (CH_3COONa)

يساوي 82 غم ولان هذا الملح يتكون من أيونات الخلات وأيونات الصوديوم فأن المول الواحد منه يحتوي على غرام - أيون واحد من أيون الصوديوم أو23غم. وغرام - أيون أو59غم من أيونات الخلات .

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

CH_3COONa	CH_3COO	Na^+
12 + 3 × 1 + 12 + 2 × 16 + 23	12 + 3 × 1 + 12 + 2 × 16	23
مول واحد	غرام - أيون واحد	غرام - أيون واحد
82 غم	59 غم	23 غم

ب) يحتوي المول الواحد من كلوريد الامونيوم (NH_4Cl) على غرام - أيون واحد من أو 35.5 غم من أيون الكلور وغرام - أيون واحد أو 18 غم من ايونات الامونيوم

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$1 \times 14 + 1 \times 4 + 1 \times 35.5$ — $1 \times 14 + 4 \times 1$ — 35.5

مول واحد — غرام – أيون واحد — غرام – ايون واحد

53.5 غم — 18 غم — 53.5 غم

المكافىء الغرامي (Gram-Equivalent weight) : هو الوزن المكافىء للعنصر او المركب مقدراً بالغرامات فالمكافيء الغرامي لحامض الهيدروكلوريك 36.5 غم باعتباره مساويا لوزن صيغته الجزيئية والوزن المكافىء لـكبريتات النحاس 79.8 . غم باعتباره مساويا لنصف وزن صيغتها الجزيئية البالغ 159.6. ولاهمية استعمالات الاوزان المكافئة في الـكيمياء التحليلية لابد من التعرف على المقصود بالوزن المكافىء وكيفية حسابه سواء كان للعنصر او المركب بشكل عام :

أ) الوزن المكافىء للعنصر Equivalent weight of element هو عدد اوزان العنصر التي تتحد اوتحل محل (8) اوزان من الاوكسجين اووزنا واحدا من الهيدروجين اووزنا مكافئا واحدا لاي عنصر اخر .

فالوزن المكافىء للـكلور 35.5 لاتحاده مع وزن واحد من الهيدروجين في HCl ومكافيء الحديد في كبريتات الحديدوز $FeSO_4 = \frac{1}{2}$ وزنه الـــذري اي $\frac{55.85}{2} = 27.93$ لاتحاد الحديد مع وزنين مكافئين للـ SO_4^{2-} في وقت يكون الوزن المكافيء للحديد ايضا $\frac{1}{3}$ وزنه الذري اي $\frac{55.85}{3} = 18.62$ في كبريتات الحديديك $Fe(SO_4)_3$.

وهكذا يرتبط الوزن المكافيء للعنصر بتكافؤه ووزنه الذري بالعلاقة التالية :

الوزن الذري = التكافؤ × الوزن المـكافىء

ب) الوزن المكافىء للمركب (Equivalent weight of compound)

يعرف الوزن المكافيء للمركب بشكل عام بأنه وزن المركب الذي يتحد أويحل محل وزن من الهيدروجين أو ثمانية اوزان من الاوكسجين أو وزن مايكافئها من عنصر آخر او يحتوي على الوزن المذكورمن أي من هذه العناصر بحيث يـكون قابلا للاحلال أوفعالا ومن هذا التعريف يستنتج وجود اكثر من وزن مـكافيء للمركب الواحد تبعا لنوع التفاعل الكيميائي الذي يشترك فيه المركب .

ولان التحليل الـكمي يتناول استعمالات الحوامض والقواعد والاملاح والعوامل المؤكسدة والمختزلة لابد من ذكر ملخصاً لحساب الاوزان المكافئة الغرامية كما يلي : —

المركب الكيميائي	وزن المكافيء : المعادلة الحسابية العامة وتطبيقاتها وتغير الحسابات	الأوزان المكافئة والتفاعلات وفقا للمعادلة العامة والتغيرات
أ) الحوامض Acids	وزن صيغته الجزيئية / عدد ذرات الهيدروجين القابلة للاحلال	CH_3COOH HNO_3
١ - الحوامض الاحادية القاعدة Monobasic Acids	الوزن المكافيء = وزن الصيغة الجزيئية لأنه باستطاعة أياً منها أن يحل وزناً مكافئاً لعنصر محل ذرة هيدروجينية فيه .	$60 = CH_3COOH$, $63 = HNO_3$, $36{\cdot}5 = HCl$ غم . $84{\cdot}5 = HClO_4$ .... الخ $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ $HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O$ $CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$
٢ - الحوامض الثنائية القاعدة Dibasic Acids	الوزن المكافيء = $\frac{1}{2}$ وزن الصيغة الجزيئية لأن أياً من هذه الحوامض باستطاعتها أن تحل وزنين مكافئين لعنصر بدلاً من ذرتي الهيدروجين فيه	$H_2S = \frac{2+32}{2} = 17$, $H_2SO_4 = \frac{2+32+4\times16}{2} = 49$ غم . $H_2CO_3 = \frac{2+12+3\times16}{2} = 32$, $H_2SO_3 = \frac{2+32+3\times16}{2} = 41$ غم . $H_2S + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2S + 2H_2O$

غيران الوزن المكافيء لهذه الحوامض يساوي وزن صيغته الجزيئية اذا ما حل وزن مكافيء لعنصر بدلاً من ذرة واحدة من هيدروجينها كما في الامثلة . فالوزن المكافيء لحامضي الكبريتيك و الكاربونيك $\frac{1}{2}$ وزن صيغتها الجزيئية وفقا للتفاعلات التي تثبت القاعدة .

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 + 2KOH \rightarrow K_2SO_3 + 2H_2O$$

مكافيء $H_2SO_4 = \frac{98}{1} = 98$ ومكافيء $H_2CO_3 = \frac{64}{1} = 64$ في التفاعلات التالية

$$H_2SO_4 + KOH \rightarrow KHSO_4 + H_2O$$
$$H_2CO_3 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O$$

3 الحوامض الثلاثية القاعدة Tribasic Acids

الوزن المكافيء = $\frac{1}{3}$ وزن الصيغة الجزيئية اذا ما حل عنصر محل جميع ذرات الهيدروجين القابلة للأحلال وبعكسه يساوي $\frac{1}{2}$ وزن الصيغة الجزيئية ان حل محل ذرتين او ان يساوي الوزن المكافيء للحامض وزن صيغته الجزيئية ان حل العنصر محل ذرة هيدروجين واحدة قابلة للاحلال .

مكافيء $H_3PO_4 = \frac{1 \times 3 + 40 + 4 \times 16}{3} = \frac{98}{3} = 32.3$

في $H_3PO_4 + 3NH_4OH \rightarrow (NH_4)_3PO_4 + 3H_2O$

ومكافيء $H_3PO_4 = \frac{98}{2} = 49$

في $H_3PO_4 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$

اما مكافيء $H_3PO_4 = \frac{98}{1} = 98$

في $H_3PO_4 + NH_4OH \rightarrow H_2(NH_4)PO_4 + H_2O$

ب) للمادة التي تسلك مسلك الحامض في تفاعلاتها

الوزن المكافيء = وزنها بالغرامات اللازم لمعادلة وزن غرام – ذرة هيدروجين على شكل أيون الهيدروجين (H^+)

فمثلاً الوزن المكافيء لـ $SO_3 = \frac{1}{2}$ وزن صيغته الجزيئية لكونه يتفاعل مع $2OH^-$ ايون .

$$SO_3 + 2OH \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$

∴ الوزن المكافيء $= \frac{32 + 3 \times 16}{2} = 40$ غم

جـ) للقواعد Bases

$$\text{الوزن المكافيء} = \frac{\text{وزن الصيغة الجزيئية}}{\text{عدد أيونات الهيدروكسيد}}$$

$NH_4OH = \frac{14 + 16 + 1 \times 5}{1} = 35$ غم

مكافيء $NaOH = \frac{23 + 16 + 1 \times 1}{1} = 40$ غم

37 غم و $Zn(OH)_2 = \frac{25.38 + 16 \times 2 + 1 \times 2}{2} = 48.6$ غم

و $Ca(OH)_2 = \frac{40 + 1 \times 2 + 2 \times 16}{2} =$

$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$
$$HCl + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

د) للمادة التي تسلك سلوك القاعدة في تفاعلاتها .

> الوزن المكافيء = وزنها بالغرامات اللازم لتفاعلها مع وزن غرام – ذرة من أيون الهيدروجين أو لها القابلية على معادلة 17.008 غم من أيون الهيدروكسيد OH

الوزن المكافيء لـ $CaO = \frac{1}{2}$ وزن صيغته الجزيئية

$= \frac{40 + 16}{2} = 28$ غم

وفقا للتفاعل

$$CaO + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O$$

هـ) للاملاح Salts في تفاعلات الحموضة والقلوية والترسيب التي لايحصل فيها تغير في التكافؤات	الوزن المكافيء = وزن الملح بالغرامات الذي يحتوي على وزن من الفلز يمكن أن يحل محل وزنا مكافئاً للهيدروجين أو يتحد معه أو ما يكافيء هذا الوزن من غير الهيدروجين	للأملاح $AgNO_3$, KCl , $NaNO_3$, AgCl تساوي صيغتها الجزيئية اي 143·5 غم و 28 غم و 74·5 غم و 170 غم على التوالي وللأملاح $BaSO_4$ و $CaCO_3$ و Na_2So_4 التي تحتوي على وزنين من الفلز تحل محل وزنين مكافئين للهيدروجين فأوزانها المكافئة $\frac{1}{2}$ أوزان صيغها الجزيئية أي 16·68 غم و 50 غم و 71 غم على التوالي
و) للعامل المختزل Reducing Agent	الوزن المكافيء = $\frac{\text{الوزن الجزيئي الغرامي}}{\text{عدد الالكترونات التي خسرها في الجزيئة الواحدة}}$	الوزن المكافيء لحامض الاوكساليك = 1 / 2 وزن صيغته الجزيئية $H_2C_3O_4 \cdot 2H_2O$ لان جزيئته كعامل مختزل تخسر الكترونين في تفاعلها $\begin{vmatrix} COO \\ COO^- \end{vmatrix} \; 2e \rightarrow 2CO_2$ ولذلك فوزنه المكافيء = $\frac{2\times1+2\times12+4\times16+4\times1+2\times16}{2} = 63$ غم
ن) للعامل المؤكسد Oxidizing Agent	الوزن المكافيء = $\frac{\text{الوزن الجزيئي الغرامي}}{\text{عدد الالكترونات التي اكتسبها في الجزيئة الواحدة}}$	في تفاعلات الاكسدة – الاختزال (Oxidation Reduction) تحدد طبيعة التفاعلات عدد الالكترونات التي يكتسبها العامل المؤكسد وتلك التي يخسرها العامل المختزل وبالتالي وزنهما الغرامي المكافيء تطبيقاً للمعادلة العامة لحساب كل منهما . ومن هنا فليس من العسير أيجاد اوزان مكافئة متغيرة للمادة الواحدة بتغير ظروف تفاعلها . ان لتعيين الوزن المكافيء للعامل المؤكسد أو المختزل في حالات تفاعلاتها المختلفة أهمية وتأثير مباشرين في التحليل الكمي يعتمد عليه تعيين عيارية المحلول او قياسيته التي على أساس منها وقوانين الاتحاد الكيميائي الاخرى نستطيع حساب نسب اوزان مكونات المادة المراد تحليلها .

وفي الامثلة التالية ايضاح لما ذهبنا اليه في حساب المكافىء الغرامي للمواد .

1 - في تفاعل كلوريد الحديديك مع كلوريد القصدريروز يمثل التفاعل التالي

خسارة الكترونين

$$2\overset{3-}{Fe}Cl_3 \quad \overset{2+}{}SnCl_2 \longrightarrow 2\overset{2-}{F}eCl_2 + \overset{4+}{Sn}Cl_4$$

عامل مؤكسد — عامل مختزل

اكتساب الكترونين

∴ الوزن المكافىء لكلوريد الحديديك = $\frac{FeCl_3}{1} = \frac{35.5 \times 3 + 55.85}{1} = 162.35$ غم

والوزن المكافىء لكلوريد القصديروز = $\frac{SnCl_2}{2} = \frac{188.7}{2} = 94.35$ غم

في حين أن مكافىء كلوريد الحديديك = $\frac{FeCl_3}{3} = 62.9$ غم في تفاعله مع NH_4OH لان الوزن الجزيئي منه يتفاعل مع 3 جزيئات من هيدروكسيد الامونيـوم .

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

2 - وفي تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع كبريتات الحديدوز في الوسط الحامضي يعبر عن تفاعلهما بالمعادلة

اكتساب خمسة الكترونات

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10\overset{2-}{Fe}SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\overset{2+}{M}nSO + 5\overset{3+}{Fe}(SO_4)_3 + 8H_2O$$

خسارة الكترون

ويظهر من التفاعل بأن جزيئة واحدة من $KMnO_4$ في محيط حامضي تكتسب خمسة الكترونات وهي معادلة كما لوكان بخمسة أيونات H^- . وعلى هذا فـأن الغرام - أيون من الهيدروجين في هذا التفاعل يكافىء الغرام - جزئي من $KMnO_4$ وهو الوزن المكافىء الغرامي للبرمنكنات . وعلى هذا فأن المكافىء الغرامي لكبريتـات الحديدوز في تفاعلها مع برمنكنات البوتاسيوم في الوسط الحامضي يساوي وزن صيغتها الجزيئية الغرامية باعتبار أن أيون الحديدوز Fe^{2+} خسر الكترونا واحدا عند تفاعلـه متحولا الى Fe^{3+}

∴ الوزن المكافىء الغرامي لـ $KMnO_4 = \frac{KMnO_4}{5} = \frac{158.03}{5} = 31.61$ غم
في الوسط الحامضي

في حين أن الوزن المكافيء الغرامي للبرمنكنات = $\frac{KMnO_4}{1}$ = 158.03 غم بتفاعلها كعامل مؤكسد في محلول قوي مركز كالاتي : –

$$KMnO_4 + 4KOH \rightarrow 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$$

والوزن المكافيء لبرمنكنات البوتاسيوم = $\frac{KMnO_4}{5}$ = 31.61 غم بالاستناد لتفاعلها مع اوكسالات البوتاسيوم الهيدروجينية في وسط حامضي

$$4KMnO_4 + 11H_2SO_4 + 10KHC_2O_4 \rightarrow 7K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 2OCO_2 + 16H_2O$$

في وقت يساوي الوزن المكافيء لاوكسالات البوتاسيوم الهيدروجينية كعامل مختزل في نفس الوسط الحامضي وزن صيغتها الجزيئية الى = $\frac{KHC_2O_4}{1}$ = $\frac{128}{1}$ = 128غم

و . . . الوزن المكافيء الغرامي لـ $FeSO_4$ في تفاعلها كعامل مختزل مع $KMnO_4$ في الوسط يساوي $\frac{FeSO_4}{1}$=151·85 غم في حين أن وزنها المكافيء=1 / 2 وزن صيغتها الجزيئية بأعتبار أن جزيئة واحدة منها تفاعلت مع جزيئين من هيدروكسيد المنغنيز ويساوي وزن صيغتها الجزيئية لأن جزيئة واحدة منها تفاعلت مع جزيئة من $BaCl_2$ كما في . التفاعلين التاليين :–

$$FeSO_4 + 2MnOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Mn_2SO_4$$
$$FeSO_4 + BaCl_2 \rightarrow FeCl_2 + BaSO_4$$

3 – في تفاعل كبريتات الكروم كعامل مختزل مع برمنغنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في وسط قاعدي كما يبين ذلك التفاعل التالي :–

خسران ثلاثة الكترونات لكل ذرة كروم

$$\overset{3+}{Cr_2}(SO_4)_3 + 2K\overset{7+}{Mn}O_4 + 8KOH \rightarrow 2K_2\overset{6+}{Cr}O_4 + 2\overset{4+}{Mn}O_2 + 2K_2SO_4 + 4H_2O$$

اكتساب ثلاثة الكترونات

لما كانت كل ذرة كروم قد خسرت ثلاثة الكترونات فأن جزيئة كبريتات الكروم تكون قد خسرت 6 الكترونات بأعتبارها تحتوي ذرتين من الكروم ولهذا فأن الوزن المكافيء لكبريتات الكروم = $\frac{Cr_2(SO_4)_3}{6}$ = $\frac{244·1}{6}$ = 60·7 غم

وحيث ان المنغنيز أكتسب ثلاثة الكترونات فأن

الوزن المكافيء الغرامي للبرمنكنات = $\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158.03}{3} = 52.68$ غم

4 - يسلك H_2O_2 كعامل مختزل في تفاعله مع $KMnO_4$ في محيط حامضي كالآتي

خسران الكترونين

$$H_2O_2 + 2KMnO_4 + 6H^+ \rightarrow SO_2 + 2Mn^{4+} + 8H_2O$$

اكتساب الكترونات

∴ المكافيء الغرامي للبرمنكنات = $\frac{KMnO_4}{3} = 52.68$ غم

المكافيء الغرامي للـ $H_2O_2 = \frac{H_2O_2}{2} = \frac{34.02}{2} = 17.01$ غم

5 - تسلك ثنائي كرومات البوتاسيوم في تفاعلاتها كعامل مختزل ولهذا فأنها شبيهة بكلوريد الحديديك لايمكن تسحيحها مع برمنكنات البوتاسيوم ولايمكن اختزالها لأيون Cr^{3+} وفي التحليل الكمي يفاد من قابليتها لأكسدة كبريتات الحديدوز في محيط حامضي كالآتي : -

$$K_2Cr_2O_7+6FeSO_4+7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O$$

وتستعمل هذه الطريقة غالبا في التحليل الحجمي حيث يضاف حجم معين من محلول الثنائي كرومات المجهولة لوفر من محلول $FeSO_4$ بوجود H_2SO_4 يسحح بعدها ماتبقى من كبريتات الحديدوز غير المتفاعلة مع برمنغنات البوتاسيوم حيث تعين كمية كبريتات الحديدوز المتفاعلة مع الثنائي كرومات بالفرق ويصبح من غير العسير حساب كمية الثنائي كرومات في المحلول الاصلي . وتعرف هذه الطريقة في التحليل الحجمي بالتسحيح الرجوعي Back titration

مثال (1) :

تصاعد 0.0582 غم من غاز الهيدروجين عندما اذيب 3.245 غم من الكادميوم في حامض مخفف . ماالوزن المكافيء الغرامي للفلز ؟

الحل :

بما أن المكافيء الغرامي للهيدروجين يساوي 1.008 غم . وحيث ان 0.0282 غم تمت ازاحتها باذابة 3.245 غم من الكادميوم وأن وزن الفلز الذي يزيح 1.008 غم

من الهيدروجين يساوي مكافىء الفلز الغرامي .

∴ الوزن المكافىء الغرامي للكادميوم $= \frac{3.245}{0.0582} \times 1.008 = 56.2$ غم

مثـــال (2) :

اذا كان 0.3636 غم من Mg يحل محل 3.225 غم من الفضة التي يحتويهـا ملح $AgNO_3$ وكان الوزن المكافىء الغرامي للفضة 107.87 غم . فما الوزن المكافىء الغرامي لـ Mg

الحـــل :

حيث أن المكافىء الغرامي للعنصر هو ما يتفاعل أو يحل محل الوزن المكافىء الغرامي لعنصر آخر ولأن 0.3636 غم من Mg تكافىء (≃) 3.225 غم من Ag

∴ 107.87 غم من Ag ≃ $\frac{107.87 \times 0.3636}{3.225}$ غم Mg

$= 12.16$ غم Mg

مثـــال (3) :

اذا تفاعل حامض الفوسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم منتجا فوسفات الصوديوم وماء وفقا للتفاعل الآتي . ما المكافىء الغرامي للحامض والقاعدة ؟

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

الحـــل :

بما أن الوزن المكافىء الغرامي للحامض = $\frac{\text{وزن صيغته الجزيئية بالغرامات}}{\text{عدد ذرات الهيدروجين القابلة للاحـــلال}}$.

الوزن المكافىء الغرامي لـ $H_3PO_4 = \frac{16 \times 4 + 1 \times 31 + 1 \times 3}{3} = \frac{98}{3}$

$= 32.67$ غم .

وحيث أن الوزن المكافىء للقاعدة = $\frac{\text{وزن صيغتها الجزيئية بالغرامات}}{\text{عدد مجموعة الهيدروكسيد}}$

∴ الوزن المكافىء الغرامي لـ $NaOH = \frac{1 \times 1 + 1 \times 16 + 1 \times 23}{1} = 30$ غم

مثـــال (4) :

أن تفاعل 0.237 غم من حامض عضوي مع 14·4 سم^3 من محلول NaOH الذي تركيزه 0·1 M فما الوزن المكافىء الغرامي للحامض .

الحـــل :

لما كان اللتر الواحد من 1MNaOH يجب ان يحتوي وزنا مكافئا واحدا من NaOH

ولأن 19·4 سم^3 من 0·1 M NaOH ≃ 0·237 غم من الحامض

∴ 19.4 سم^3 من 1MNaOH ≃ 2·37 غم من الحامض

أو أن لتر واحد من 1 M NaOH ≃ $\frac{2·37 \times 1000}{19·4}$

= 122·2 غم الوزن المكافىء الغرامي للحامض .

مثال (5) :

ماالمكافىء الغرامي لحامض الكبريتيك H_2SO_4 في كل من التفاعلات الاتية :

$$NaOH + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$$
$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

الحل :

بما أن ذرة واحدة فقط من الهيدروجين استبدلت في التفاعل الاول

∴ الوزن المكافىء الغرامي لـ H_2SO_4 في هذه التفاعل = $\frac{98}{1}$ = 98 غم

ولان ذرتي الهيدروجين في الحامض قد استبدلتا في التفاعل الثاني

∴ الوزن المكافىء الغرامي لـ H_2SO_4 في التفاعل الثاني = $\frac{98}{2}$ = 49 غم

مثال (6) :

استخدمت $KMnO_4$ في التفاعل التالي كعامل مؤكسد في محلول حامضي

$$KMnO_4 + HCl \rightarrow MnCl_2 + KCl + Cl_2 + H_2O$$

في حين استعمل HNO_3 عاملا مؤكسدا و $FeSO_4$ عاملاً مختزلا في التفاعل التالي : –

$$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + H_2O$$

عين الاوزان المكافئة الغرامية لكل من $KMnO_4$ و HNO_3 و $FeSO_4$

الحــل :

حيث ان تأكسد Mn تغير من + 7 في $KMnO_4$ الى+ 2 في $MnCl_2$ في التفاعل الاول . وتغير تأكسد N من + 5 في HNO_3 الى+ 2 في NO . كما ان حالة تأكسد Fe قد تغيرت من + 2 في $FeSO_4$ الى + 3 في $Fe_2(SO_4)_3$ وتطبيقاً للقاعدة بأن :

الوزن المكافىء الغرامي للعامل المؤكسد او المختزل = كتلته الوزنية / عدد مايفقده او يكتسبه من الالــكترونات

∴ الوزن المكافىء الغرامي ال $KMnO_4$ في التفاعل الاول = $\frac{158}{5} = 31.61$ غم

الوزن المكافىء الغرامي لـ HNO_3 في التفاعل الثاني = $\frac{63}{3} = 21$ غم

الوزن المكافىء الغرامي لـ $FeSO_4$ في التفاعل الثاني = $\frac{151.91}{1} = 151.91$. غـم

مثــال (7)

في التفاعل الاتي . تسلك ثنائي كرومات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في حين يسلك H_2S كعامل مختزل والمطلوب تعيين الوزن المكافيء الغرامي لكل من $K_2Cr_2O_7$ و H_2S ووزن الاولى اللازم لاكسدة 100 غم من H_2S

$$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + S + H_2O$$

الحــل :

1 - تغير تأكسد Cr من + 7 في $K_2Cr_2O_7$ الى + 3 في $Cr_2(SO_4)_3$ وبذلك فان عدد الالكترونات التي تكتسبها ذرتين من الكروم لكل جزيئة واحدة من المركب هي $3 \times 2 = 6$

∴ الوزن المكافيء الغرامي لـ $K_2Cr_2O_7$ = $\frac{\text{كتلته الجزيئية}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}}$

$= \frac{294.19}{6} = 49.03$ غم

2 - تغير تأكسد S من - 2 في H_2S الى صفر في S . وعلى هذا فان التغير في تأكسده يساوي + 2 .

∴ الوزن المكافيء الغرامي لـ H_2S = $\frac{\text{كتلته الجزيئية}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة}}$

$= \frac{34}{2} = 17$ غم

3- بما أن عدد مكافئات المركب في وزن معين له = $\frac{\text{وزنه}}{\text{مكافئه الغرامي}}$

∴ عدد مكافئات H_2S في 100 غم منه = $\frac{100}{17} = 5.87$ غم

ولأن عدد المكافئات اللازمة من $K_2Cr_2O_7$ = عدد مكافئات H_2S = 5.87 مكافيء

∴ كتلة $K_2Cr_2O_7$ اللازمة لاكسدة 100 غم من

H_2S = 5·87 × 49 = 287·8 غم

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل في التحليل وتحضير وتخفيف المحاليل والحسابات الكيميائية المتعلقة بالتحليل الحجمي

Methods Exptressing Analytical Concentration , Preparation and dilution of Solution. Calculation of Volumetrie Analysis .

اتضح مما سبق . أن الأساس في التحليل الحجمي معرفة حجم المحلول القياس ذو التركيز المعين الذي يكافىء كيميائياً مكوناً في عينة من المادة المراد تحليلها . ولأن صفات هذا المحلول وتطبيقات التحليل الحجمي والحسابات المتعلقة بها تتعلق بوزن النموذج وتراكيز المحلول التي تتباين بتباين كمية المادة المذابة وكمية المادة المذيبة . فأن هناك حاجة ماسة للتعبير عن وحدات تركيز المحلول التي من المناسب تضمينها بمجموعتين :-

اولاً : التعبير عن تركيز المحلول بدلالة وحدات المادة المذابة في وحدة الحجوم (حجم معين) من المذيب . ويدعى المحلول الناتج بالمحلول القياس الذي يعبر عن تركيزه المعين بدقة بعدة مصطلحات وفقاً للوحدات التي توزن بها المادة المذابة وكمايلي :-

1 - الفورمالية Formality (F)

يعرف المحلول الفورمالي لمادة . والذي يرمز له بالحرف (F) . بأنه ذلك المحلول الذي يحتوي وزن صيغة وضعية واحدة مقدرة بالغرامات (One gram formula) او (1 fw) منها المذابة في كمية كافية من الماء لتحضير لتر واحد من المحلول .

ويساوي الوزن الغرامي للصيغة الوضعية مجموع الأوزان الذرية للعناصر التي تكون صيغة المركب مقدرة بالغرامات . فوزن الصيغة الغرامي لكاربونات الصوديوم :

Na_2CO_3 هو $23 \times 2 + 12 \times 1 + 16 \times 3 = 105.99$ غم

$$F = \frac{1fw \text{ للمذاب}}{1 \text{ لتر من المحلول}}$$

وقد تعرف الفورمالية بأنها عدد اوزان الصيغة الوضعية من المادة المذابة في عدد التار المحلول . أي أن

$$F = \frac{\text{وزن المذاب مقدرا بالغرامات} (g)}{\text{وزن صيغته الوضعية بالغرامات} (fw)} \times \frac{1}{\text{1 لتر من المحلول}}$$

ولأن قياس الحجوم بالمليلتر ($= \frac{1}{1000}$ من اللتر 1 سم^3) أكثر ملائمة واستعمالا في التحليل الكمي وللحصول على العلاقة الرياضية السابقة بالمليلترات يجب أن يقسم وزن صيغة المذاب على 1000 ويضرب اللتر الواحد بـ 1000 وعندها يعبر عن الفورماليـــة كمـــا يـــــلي : -

$$\therefore F = \frac{\text{وزن المذاب بالغرامات} (g)}{fw \quad 1000} \times \frac{1}{\text{1 لتر} \times 1000}$$

وبالتالي فأن $F = \frac{g}{mfw} \times \frac{1}{ml}$

حيث g وزن المذاب و mfw وزن الملي صيغه

$$\therefore g = F \times ml \times mfw$$

وباستعمال طرق التخفيف المختلفة التي يتم بها التعامل مع نفس المادة المذابة يصبح استعمال العلاقة التالية باعتبار ان mfw تبقى نفسها قبل وبعد التخفيف بصرف النظر عن الحجم أو الفورمالية

$$F_1 \times ml_1 = F_2 \times ml_2$$

(قبل التخفيف) (بعد التخفيف)

وبصورة عامة يمكن التعبير عن الفورمالية بالمعادلة التالية مع الأخذ بنظر الاعتبـــار أن ml هي حجم المحلول مقاساً بالمليلترات (Vml) حيثمـا جـــاء .

$$F = \frac{g}{fw} \times \frac{1000}{Vml}$$

ويستعمل مصطلح الفورمالية عادة للتعبير عن تركيز محاليل المركبات الأيونية حـــيث لايتواجد المذاب في المحلول على شكل جزيئات . فملح الطعام $NaCl$ وكلـوريـد الحديديك $FeCl_3$ ونترات الفضة $AgNO_3$ وحامض الخليك CH_3COOH

لاتوجد كجزيئات في محاليلها وانما على شكل أيونات لاتمثل الصيغة الجزيئية للمـــادة المذابة ومن هنا فان المفضل التعبير عن تراكيز محاليلها بالفورمالية .

مثال (1) :

كم عدد الغرامات اللازم استعمالها من KOH النقية لتحضير محلول تركيزه 0.1000F وحجمه 500 مل .

الحـــــل :

(1) الطريقة الاولى :

يمكن استعمال القانون العام لايجاد فورمالية المحلول بعد حساب وزن الصيـغـــة الوضعية لهيدروكسيد البوتاسيوم .

وزن الصيغة الوضعية (fw) لـ KOH = 39 + 16 + 1 = 56 غم

$$F = \frac{g}{fw} \times \frac{1000}{Vml}$$

$$g = \frac{F \times fw \times Vml}{1000} = \frac{0.1 \times 56 \times 500}{1000} = 2.8g$$

(2) الطريقة الثانية :

حساب الـ mfw بعد ايجاد fw للهيدروكسيد تم يطبق القانون

$$g = F \times ml \times mfw$$

$$\therefore mfw = \frac{56}{1000} = 0.056$$

بتطبيق العلاقة السابقة والتعويض ينتج أن

$$g = 0.1 \times 500 \times 0.056 = 2.8g$$

المولارية Molarity (M)

يعرف المحلول المولاري Molar solution بأنه المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد منه على وزن جزيئي غرامي واحد من المادة المذابة بشكل جزيئات أو أيونات أو أي ضرب آخر . وعلى هذا فان مولارية المحلول التي يرمز لها بالحرف (M) فتعرف بعدد مولات No. moles (عدد الأوزان الجزيئية الغرامية) المادة المذابة في لتر واحد .

فالمحلول الناتج من اذابة (40 غم) (مول واحد) من هيدروكسيد الصوديوم في حجم قدره لتر واحد من الماء هو محلول تركيزه مول واحد (1M) واذا ماأذيبت في لتر واحد نصف هذه الكمية (20 غم) كان تركيز المحلول نصف مول (M0.5) ومنه يظهر بـان مولارية المحلول تعتمد اساسا على وزن المذاب والحجم الذي يشغله المحلول ولايجـاد مولارية محلول فأنه يجب تعيين وزن المذاب معبرا عنه بالمولات وحجم المحلول بالالتار.

فأذابة (20 غم) من NaOH في $\frac{1}{2}$ لتر من المحلول واذابة (4 غم) منها في (100 مل) من المحلول مساويين في التركيز لأذابة (0.04 غم) من هذه القاعدة في (1 مل) من المحلول أي أن :

$$1\ \text{مول}\ 1M = \frac{\text{مول واحد}}{\text{لتر واحد}} = \frac{40\ \text{غم}}{\text{لتر واحد}}$$

$$1\ \text{مول}\ 1M = \frac{\text{مول واحد}}{\text{لتر واحد}} = \frac{40\ \text{غم}}{\text{لتر واحد}} = \frac{20\ \text{غم}}{0.5\ \text{لتر}}$$

$$1\ \text{مول}\ 1M = \frac{\text{مول واحد}}{\text{لتر واحد}} = \frac{40\ \text{غم}}{\text{لتر واحد}} = \frac{4\ \text{غم}}{0.1\ \text{لتر}} = \frac{4\ \text{غم}}{100\ \text{مل}}$$

$$1\ \text{مول}\ 1M = \frac{\text{مول واحد}}{\text{لتر واحد}} = \frac{40\ \text{غم}}{\text{لتر واحد}} = \frac{0.040\ \text{غم}}{0.001\ \text{لتر}} = \frac{0.040\ \text{غم}}{1\ \text{مل}}$$

ومن خلال التعريف تظهر العلاقات الرياضية التالية :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{وزنها الجزيئي}}\ \text{أو}\ \frac{W}{M.wt}$$

$$\text{المولارية}\ M = \frac{\text{عدد المولات في لتر}}{\text{حجم المحلول بالالتار}}$$

ويمكن حساب مولارية محلول مقاس حجمه بالملليترات من العلاقة التاليـة : -

$$M = \frac{W}{M.wt} \times \frac{1000}{Vml}$$

مثال (1) :

مالتركيز المولي لمحلول كلوريد الصوديوم (M.wt = 58·4) الذي نسبة وزنه الى حجمه 0·85 % ؟

الحل :

بما ان النسبة المئوية للوزن الى الحجم $\frac{W}{V}$ تمثل عدد الغرامات في 100 سم³.

∴ يحتوي اللتر الواحد من المحلول على : −

$$8\cdot5 = 0\cdot85 \times \frac{1000}{100}$$ غم

(1) بتطبيق القانون

$$M = \frac{w}{M.\,wt} \times \frac{1000}{Vml}$$ ينتج أن

$$M = \frac{0\cdot85}{58\cdot4} \times \frac{1000}{100} = 0\cdot146\ M$$

(2) اوباحتساب عدد المولات التي اذيبت في لترواحد بقسمة الوزن المذاب في لترواحد على الوزن الجزيئي للمادة اي تطبيق القانون .

$$M = \frac{\text{عدد المولات في لتر}}{\text{حجم المحلول بالالتار}}$$

$$= \frac{\frac{W}{M.\,wt}\ \text{في لتر}}{\text{حجم المحلول بالالتار}} = \frac{\frac{8\cdot5}{58\cdot4}}{1} = 0\cdot146$$

مثال (2) :

مالتركيز المولاري لمحلول حامض الكبريتيك (وزنه الجزيئي 98) الذي يحتوي على 4·9 غم من H_2SO_4 في 400 مل .

الحـــل :

$$M = \frac{W}{M\,.\,wt} \times \frac{1000}{V_{ml}}$$

$$= \frac{4\cdot9}{98} \times \frac{1000}{400} = 0\cdot125$$

النورمالية أو العيارية Normality (N)

تعرف العيارية أو النورمالية التي يرمز لها بالرمز (N) بأنها عدد الاوزان المكافئة الغرامية من المذاب التي يحتويها لتر من المحلول . ويستنتج من ذلك بأن المحلول العياري او النورمالي لـكلوريد الصوديوم هو المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد منه على 58.4 غم (وزن مكافيء غرامي واحد) وان المحلول العياري لحامض الـكبريتيك هو المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد منه على 49 غم من H_2SO_4 (وزن مكافيء واحد من الحامض) .

$$N = \frac{\text{عدد الاوزان المكافئة الغرامية للمذاب}}{\text{لتر من المحلول}}$$

كما ان :

$$\text{عدد الاوزان المكافئة الغرامية} = \frac{\text{وزن المذاب بالغرامات}}{\text{الوزن المكافيء الغرامي له}} \quad \text{أو} \quad \frac{W}{eq.\ wt}$$

$$\text{و} \quad N = \frac{\text{عدد الأوزان المكافئة الغرامية}}{\text{لتر من المحلول}} = \frac{\text{وزن المذاب في لتر}}{\text{الوزن المكافيء الغرامي}}$$

أو أن :

$$\text{وزن المذاب في لتر} = \text{العيارية } N \times \text{الوزن المكافيء الغرامي}$$

كما أن :

$$\text{العيارية } N = \frac{\text{عدد الأوزان المكافئة للمذاب}}{\text{عدد الالتار (حجم المذيب باللتر)}}$$

وبالامكان استعمال نفس الاسس التي استند اليها في اشتقاق المعادلة لحساب F و M عند قياس الحجم بالمليلترات وذلك لحساب عيارية المحلول (N) وفقا للتالـــي :

$$N = \frac{W}{eq.\ wt} \times \frac{1000}{Vml}$$

أن تشابه المعادلة الاخيرة لحساب التراكيز الثلاثة لايعني مطلقا تساوي المولارية والعيارية على سبيل المثال . فلتحضير محلول مولاري من H_2SO_4 ينبغي اذابة (98 غم) منه في لتر من المحلول . الا أن أذابة هذا الوزن يعني اذابة وزنين مكافئين غراميين للحامض في

لترواحد من المحلول أي أن المحلول الناتج هو (2 N) وبالتالي فان محلولا من حامض الكبريتيك تركيزه العياري (2 N) هو في واقع الحال ذو تركيز مولاري واحد (1 M) .

مثال (1) .

ماعدد الاوزان المكافئة الغرامية لحامض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر من محلوله (98) غم منه ؟ وما عيارية HCl الذي يحتوي اللترالواحدمن محلوله على (37.413) غم من غاز HCl ؟

عدد الاوزان المكافئة الغرامية لـ H_2SO_4 = وزن المذاب بالغرامات / وزن المكافىء الغرامي

$$= \frac{98}{49} = 2$$ مكافىء غرامي

عيارية HCl = N = وزن المادة المذابة في اللتر / الوزن المكافىء الغرامي لها $= \frac{37.413}{36.5} = 1.025$

مثال (2) :

مانورمالية محلول حجمه (500) مل من NaOH يحتوي على (20) غم من القاعدة .

الحل :

(1) الطريقة الاولى :

تطبيق المعادلة :

$$N = \frac{W}{eq.\ wt} \times \frac{1000}{V_{ml}}$$

$$= \frac{20}{40} \times \frac{1000}{500} = 1\,N$$

(2) الطريقة الثانية :

بما أن السؤال يشير الى أن وزن المذاب في حجم قدره (500) مل معروف . ولأن عيارية المحلول (N) تعرف بأنها عدد الأوزان المكافئة الغرامية في اللتر الواحد وبالتالي ضرورة أخذ ضعف الوزن المذاب في حجم (500) مل .

$$N = \frac{2 \times 20}{40} = 1\,N$$

مثال (3) :

ماعدد غرامات هيدروكسيد الباريوم اللازمة لتحضير (750) مل من محـــلـــول عيـــارتـــه (0.2 N)

الحــــل :

(1) الطريقة الاولى :

تطبيـــق المعادلـــة :

$$W = \frac{eg.\ wt \times Vml \times N}{1000}$$

$$= \frac{85.65 \times 750 \times 0.2}{1000} = 12.86$$

(2) الطريقة الثانية :

تطبيق المعادلـــــة :

$$N = \frac{\text{وزن المـذاب بالغرامات}}{ml \times meg.\ wt}$$

$$W = N \times ml \times meg.\ wt$$

$$= 0.2 \times 750 \times 0.0857$$

$$= 12.86$$

ومن الأمثلة السابقة يتبين بوضوح بأن تركيز المحلول سواء كان فورمالياً أومولارياً أوعياريا قد يكون مضاعفات كاملة لها او أجزاء منها . فيقال محلول (0.5) فورمالي (0.5 F) وثنائي المولارية (2 M) و (0.1) عياري (0.1 N) وهكذا .

وبالعودة الى تعريف عيارية المحلول أو فورماليته فأنه :

$$N = \frac{\text{وزن المادة بالغرامات}}{eq.wt\ \text{غم}} \times \frac{1}{\text{لتر}} \quad \cdots\cdots \quad (\text{أ})$$

حيث eq. wt تعني المكافىء الغرامي للمذاب واذا ماقيست الحجوم بالملليلترات فأنه ينبغي أن تقسم الـ eq. wt على 1000 ويضرب اللتر بـ (1000) .

$$N = \frac{\text{وزن المادة المذابة بالغرامات}}{eq.\ wt\ /\ 1000} \times \frac{1}{\text{لتر} \times 1000} \quad \cdots\cdots \quad (\text{ب})$$

ومنه ينتج أن :

$$N = \frac{\text{وزن المادة المذابة بالغرامات}}{meq.\ wt} \times \frac{1}{ml} \quad \cdots\cdots \text{(جـ)}$$

حيث (ml) حجـم المحلول بالمليلترات و (meq . wt) تعنـي الملي وزن مكافــىء (milliequivalent weight) وينتج عن هذا أن :

$$N \times ml = \frac{\text{وزن المادة المذابة بالغرامات}}{meq\ .\ wt} = meq \quad \cdots\cdots \text{(د)}$$

ومنه يستنتج بأن حجوم المحاليل المتساوية العيارية متكافئة كيميائياً باعتبار أن الأوزان المكافئة للمواد متكافئة وبالتالي وبمقارنة الحوامض والقواعد فان

.... (e)

$$(meq)_1 = (meq)_2$$

(للقاعدة أو الحامض) (للقاعدة أو الحامض)

وبالتعويض عن (e) بما يساويها في (d) ينتج أن :

$$N_1 \times ml_1 = N_2 \times ml_2$$

أو .... (f)

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

(لقاعدة أو حامض) (لقاعدة أو حامض)

فاذا اذيبت أوزان مكافئة غرامية من حامض أوقاعدة في الماء واكمل الحجم الى لترفأن المحلول العياري للحامض مكافيء للترمن المحلول العياري للقاعدة . واذا ماعـــرفـــت عيارية وحجم احدهما وعيارية أوحجم الآخر أمكن تعيين المجهول من المعادلة (f) .

وكثيراً مايستعمل في التحليل الحجمي المعامل التسحيحي (مت) Titer تايتر- لمحلول ويعرف بأنه وزن مكونة في النموذج المراد تحليله يكافيء كيميائياً مليلتراً واحداً من مليلتراً واحداً من محلول التسحيح ويعبــرعنه بالغرام في المليلتــرمن محلول التسحيح فمثلا يعبرعن المعامل التسحيحي - تايتر- لمحلول H_2SO_4 بـ (0·0049) غم / مل أي أن كل مليلترمن محلول هذا الحامض يحوي (0·0049) غـــم مــن H_2SO_4 . ويرمزللتايتربالحرف (T) وهكذا فأن المعامل التسحيحي لحامـــض H_2SO_4 يعبر عنه كالتالي : -

$$T_{H_2SO_4} = 0{\cdot}0049\ g\ /\ ml$$

ثـانيـــاً : -

التعبيرعن التركيز بدلالات وحدات الكتلة لكل وحدة كتلة وتشمل :

1 - التـركيـز المئـــوي

(أ) نسبة الوزن الى الوزن (W / W)

يعتمد هذا على العلاقة بين وزن المذاب ووزن المذيب وبكلام أدق على عـدد غرامات المذاب في (100) غم من المحلول فاذا قيل بأن تركيزمحلول NaCl 20 فأن ذلك يعني بأن المحلول يتكون من (20) غم من NaCl لكل (80) غم من الماء أي أن :

$$\text{بالوزن } 20\ NaCl = \frac{20}{100} = \frac{\text{20 غـــم}}{(\text{20 غم} + \text{80 غم})}$$

أي أن محلولاً تركيزه 20 بالوزن NaCl . فأن كل (100) غم تحتوي (20) غـم من الملح لكل (80) غم من المذيب وشبيهاً لذلك فان محلولاً تركيزه 3 بالوزن NaCl يعني بأن كل (100) غم تحتوي 3 غم من 97 لكل من المذيب . وعموماً فان :

$$= 100 \times \frac{W}{W + W_o}$$

حيث W = وزن المذاب .

W_o = وزن المذيب .

مثـــال :

أحسب النسبة الوزنية (W W) لمحلول حضر باذابة (10) غم من السكـر فـي (100) مل من الماء مفترضاً بأن كثافة الماء (1) غم ؟

الحـــــل :

وزن الماء (المذيب) = الكثافة × 1

= 100 × 1 = 100 غم

وحيث ان وزن المحلول = وزن المذاب + وزن المذيب

∴ وزن المحلول = 10 + 100 = 110 غم

وبما أن

$$(W / W) = \frac{W}{W + Wo} \times 100$$

$$(W \quad W) = \frac{10}{100} \times 100 = 9 \cdot 1$$

(ب) نسبة الوزن الى الحجم (W/V)

تستخدم هذه النسبة للدلالة على عدد غرامات المذاب في حجم (100) مل من المذيب أو مضاعفات ذلك غم باللتر أو أجزاءه ملغم في اللتر. وأكثر استعمال نسبة هي نسبة الأجزاء الى المليون Parts per million (ppm) أو الى البليون Parts per Billion (ppb). فباذابة (3) غم من KCl في (100) مل من الماء نحصل على محلول مائي تركيزه 5 بالوزن – حجماً وشبيهاً بذلك فأن محلولاً مائياً تركيزه 3 بالوزن – حجم من $FeCl_3$ تعني أن المحلول يحتوي على (3) غم من $FeCl_3$ في كل (100) مل من المحلول.

مثال :

اذا كانت نسبة الوزن الى الحجم W V لمحلول كلوريد الصوديوم (10) فما عدد غرامات الملح المذاب منه في لتر.

الحل :

بفرض أن عدد غرامات المذاب = g

$$\therefore g = (\quad) \times Vml$$

$$= \frac{W}{100} \times V_{ml}$$

$$= \frac{5}{100} \times 1000$$

$$= 50 \text{ g}$$

مثال :

اذا احتوى محلول حجمه لتر ونصف على عصير فاكهة بنسبة (20) جزء بالمليون منه (20 ppm). فكم ملغراما يحتوي المحلول من العصير؟

$$mg = ppm \left(\frac{mg}{1000\ ml} \right) \times Vml$$

$$= \frac{20\,mg}{1000_{ml}} \times 1500$$

$$= 30\ mg$$

(ج) بالنسبة الحجمية V / V

يمثل قياس هذا التركيز بالنسبة المئوية لحجم السائل المذاب مقاسا بالمليلترات الى حجم المحلول بالملترات . أي أن :

$$\%\ (V / V) = \frac{\text{حجم السائل المذاب بالملترات}}{\text{حجم المحلول بالملترات}} \times 100$$

مثال :

أحسب النسبة الحجمية لمحلول حضر باضافة (50) مل من الكحول الأثيلي الى (450) مل من الماء . مع الأفتراض بأن هذه الحجوم قابلة للاضافة .

الحل :

حجم المحلول الكلي = 450 + 50 = 500 مل

$$(V\ \ V) = \frac{50}{500} \times 100 = 10\ mg$$

2 ـ المولالية (molality) :

يقصد بالتركيز المولالي بأنه عدد مولات المذاب في (1000) غم من المذيب . فهي بهذا تختلف عن المحلول المولاري بأن نسبة المذاب الى المذيب تعين بالوزن .

مثال :

ما التركيز المولالي لمحلول KOH ناتج من أذابة (23) غم منها في (500) غم من المـــاء .

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{وزنها الجزيئي}} = \frac{23}{56} = 0{\cdot}5 \text{ مول}$$

$$\text{ولأن المولاليتي} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{1000 \text{ غم من المذيب}}$$

$$\therefore m = 0{\cdot}5 \times \frac{1000}{500} = 1$$

3 - التركيز بالكسر المولي (Mole Fraction)

وهو الكسر الذي يمثل نسبة مولات المذاب الى مولات المحلول كله (أي المذاب + المذيب) ولما كانت أكثر خواص المحاليل تعتمد هذه النسبة فأن طريقة التعبير عن التركيز بالكسر المولي كثيرة الاستعمال في الكيمياء الفيزيائية والأبحاث النظرية لأن كثيرا من الخواص الطبيعية للمحاليل يمكن التعبير عنها بوضوح بدلالة الاعداد النسبية لمولات المذيب والمادة المذابة .

بفرض ان عدد مولات المذاب وعدد مولات المذيب في محلول هي (W_1 و W_2) على التوالي فأن :

$$\text{الكسر المولي للمذاب} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{عدد مولات المذاب + عدد مولات المذيب}} = \frac{W_1}{W_1 + W_2}$$

$$\text{الكسر المولي للمذيب} = \frac{\text{عدد مولات المذيب}}{\text{عدد مولات المذاب + عدد مولات المذيب}} = \frac{W_2}{W_1 + W_2}$$

أن مجموع الكسر المولي للمذيب والكسر المولي للمذاب يساوي واحدا صحيحا .

مثال (1) :

اذا كان المحلول يحتوي (2) مول من الكحول الأثيلي و (6) مول من الماء فما هو الكسر المولي لمكونات المحلول وماهي النسبة المئوية للمول الغرامي لهما ؟

الحل :

$$\text{حيث أن الكسر المولي للمذاب} = \frac{W_1}{W_1 + W_2}$$

$$\therefore \text{الكسر المولي للكحول} = \frac{2}{2 + 6} = 0.25$$

$$\text{بما أن الكسر المولي للمذاب} = \frac{W_2}{W_1 + W_2}$$

$$\therefore \text{الكسر المولي للماء} = \frac{6}{2 + 6} = 0.75$$

((وهكذا فأن مجموع الكسرين الموليين لمكونات المحلول (0·75+ 0·25=1) تساوي واحداً صحيحاً)) .

النسبة المئوية للمول الغرامي للكحول في المحلول =0·25 × 1000=25 مول غرامي

النسبة المئوية للمول الغرامي للماء في المحلول= 0·75 × 100 = 75 مول غرامي

مثال (2) :

اذا كانت كثافة محلول حامض الخليك الذي يحتوي اللتر الواحد منه على (80·8) غم من الحامض بدرجة (20) غم هي 1·0097 غم سم[3]. عبر عن تركيز المحلول بالمولارية والمولالية وبالتركيز المئوي الوزني ثم بالكسر المولي .

الحل :

يجب التذكر قبل حل السؤال أن وزن المحلول = كثافته × حجمه

اي = 1·0097 × 1000

1 - المولارية (M):

وبما أن حجم محلول حامض الخليك هو لتر واحد أذيب فيه (80·8) غم من الحامض لذلك فأن ايجاد التركيز المولاري يتطلب تعيين عدد مولات الحامض التي اذيبت في هذا اللتر وعندها تعين مولارية المحلول . وحيث أن الوزن المولي الغرامي لحامض الخليك = 60·1 غم .

$$\therefore M = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن المولي لها}} = \frac{W}{M.wt}$$

$$= \frac{80.8}{60.1} = 1.34\ M$$

2 - التركيز المولالي (m) :

وفقا لتعريف المولالية فان :

$$\text{التركيز المولالي } m = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالغرامات}} \times 1000$$

$$m = 1000 \times \frac{\frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزنه الجزيئي}}}{\text{وزن المذيب بالغرامات}}$$

$$m = 1000 \times \frac{\frac{80{\cdot}8}{60{\cdot}1}}{80{\cdot}8 - (1000 \times 1{\cdot}0097)}$$

= 1·45 مول بـ 1000 غم

3 – التركيز المئوي :

$$\text{التركيز المئوي للمذاب} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100$$

$$\therefore \text{التركيز المئوي للحامض} = \frac{80{\cdot}8}{1000 \times 1{\cdot}0097} \times 100$$

= 8٪ حامض الخليك

$$\text{التركيز المئوي للمذيب} = \frac{\text{وزن المذيب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100$$

$$\therefore \text{التركيز المئوي للماء} = \frac{80{\cdot}8 - (1000 \times 1{\cdot}0097)}{1000 \times 1{\cdot}0097} \times 100$$

= 92 ٪

4 – الكسر المولي :

$$\text{الكسر المولي للمذاب} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{مولات المذاب + مولات المذيب}}$$

$$\therefore \text{الكسر المولي للحامض} = \frac{\frac{80{\cdot}8}{60{\cdot}1}}{\frac{(80{\cdot}8 - 1009{\cdot}7)}{18} + \frac{80{\cdot}8}{60{\cdot}1}}$$

= 0·025 حامض الخليك .

$$\text{الكسر المولي للمذيب} = \frac{\text{عدد مولات المذيب}}{\text{مولات المذاب + مولات المذيب}}$$

$$\therefore \text{الكسر المولي للماء} = \frac{\left(\frac{80.8 - 1009.7}{18}\right)}{\left(\frac{80.8 - 1009.7}{18}\right) + \left(\frac{80.8}{60.1}\right)}$$

$= 0.925$ ماء

4 - النسبة المئوية الوزنية

ويقصد منها النسبة المئوية لعدد غرامات المذاب في (100) غم من المذيب . ان محلولا (10 %) من فوق اوكسيد الهيدروجين (H_2O_2) من حيث الوزن يعني ان المحلول يحتوي على (10) غم من (H_2O_2) في كل (100) غم من المحلول .

5 - النسبة المئوية لعدد المولات

وهو ماتمثله عدد مولات مكون ما في كل مائة مول من محلوله او أنها كما مر في المثال (1) تساوي الكسر المولي × 100

ثالثا : -

تستعمل في الكيمياء التحليلية لغرض الحصول على نتائج ادق وافضل بالاضافة لتسهيل العمليات الحسابية تعابير اخرى للدلالة على التركيز منها التعبير عن التركيز بدلالة (P) .

استخدمت هذه الطريقة بداية في التعبير عن تركيز ايون الهيدروجين في المحاليل المائية التي يمكن التعبير عنها بقيمة اللوغارتم السالب للاساس عشرة ($-\log_{10}$) بقيمة مولاريتها وبالتالي فأن (P) في الواقع تساوي ($-\log_{10}$) للتركيز المعني . فأن افترضنا بأن (0.1 N) من حامض الهيدروكلوريك يتأين كليا عندئذ فأن

$$\begin{array}{llll} HCl & \rightarrow H^{+} & + & Cl^{-} \\ 0.1N & 0.1 & & 0.1 \end{array}$$

$$\therefore [H^+] = 0.1 \;,\; [Cl^-] = 0.1$$
$$\therefore pH = -\log[H^+] = -\log 0.1 = 1$$
$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

اما المحلول الذي يكون فيه تركيز الهيدروجين ، (H^+) ، يساوي 2×10^{-8} فأن :

$$pH = -\log[H^+] = -\log(2 \times 10^{-8})$$
$$= -(0.03010 - 8)$$
$$= 8 - 0.03010$$
$$= 7.6990$$

وقد شاع استعمال هذا المصطلح في التعبير عن ثوابت التفاعل والتحليل والتعادل والتراكيز الأيونية والجزيئية .

تحضير محاليل قياس تقريبية :

Preparation of Approximately standard solutions .

ان تحضير محلول قياس كأن يكون (IM) يتطلب تعيين الوزن الدقيق اللازم اذابته في لتر من الماء ، باستعمال الميزان الحساس ، للحصول على التركيز المطلوب . غير ان اذابة المادة – صلبة ، سائلة اوغازية – في حجم معين من السائل – الماء مثلا – فأن حجم المحلول الناتج اعتياديا قد يكون اكثر او اقل – على الرغم من الاستثناءات المهمة لهذه القاعدة العامة – من حجم المذيب . وقليلة هي المواد الذائبة التي لاتسبب تغييرا في حجم المذيب . ان هذه الاحتمالات المختلفة هي التي دفعت الكيميائيين للتوصل لطريقة في تحضير المحاليل تؤكد بأن المحلول في كل حالة سيكون له نفس الحجم الكلي . وتتلخص طريقة التحضير بأذابة الكمية المعينة من المذاب في حجم صغير من المذيب ثم تضاف اليها كمية من المذيب حتى تمام الحجم النهائي للتر واحد ويعرف حجم المحلول الناتج بلتر من المحلول . ولعل أفضل طريقة للتأكد من حجم المحلول الناتج وتثبيت تركيزه على أساس من اذابة الوزن اللازم لذلك تتم بوضع وزن المذاب في قنينة حجمية بسعة معروفة يضاف اليها السائل لاذابة المذاب ويستمر باضافة السائل مع رج القنينة في فترات متقاطعة حتى يقترب من الحجم النهائي للقنينة عندها يضاف السائل قطرة فقطرة حتى

يتطابق سطحه مع الاشارة التي تحدد حجم القنينة . وفي النهاية تسد فتحة القنينة بسدادها وترج بشدة للتأكد من ان السائل فيها امتزج مع بعضه وأصبح متجانسا (Homogenous) ووفقا لهذه الطريقة فلتحضير محلول (1M NaCl) ينبغي ان نذيب (58.5) غم من الملح الذي تحتويه قنينة حجمها لتر واحد بكمية قليلة من الماء ثم يستمر باضافة الماء مع الرج المتناوب حتى يقرب حجمه من الحجم النهائي عندها يكمل الحجم باضافة الماء قطرة فقطرة حتى يصبح حجمه (1) لتر لنحصل على المحلول القياس المطلوب . تحضر جميع المحاليل التي تحتوي وزنا معينا من المذاب في حجم معين من المذيب بهذه الطريقة .

ومن معرفة وزن المذاب (W) وحجم المذيب (V) يمكن حساب المعامل التسحيحي (مت) – تايتر – للمحلول وفقا للعلاقة :

$$T = \frac{W}{V} \; g/ml$$

وبضرب حجم المحلول القياس المستعمل عند اجراء اي من التسحيحات الروتينية المتكررة لتعيين نفس العنصر في (مت) المحلول المعروف مسبقا سنحصل على وزن المادة المسححة مباشرة . ومنها يمكن حساب النسبة المئوية للعنصر المطلوب . فأن استعمل مثلا (20) مل من محلول ($0.1100\ N\ AgNO_3$) لتعيين (Cl^-) . فما وزن (Cl^-) في النموذج ؟

من اللازم ان تجد اولا (مت) اوتايتر نترات الفضة من نورماليتها بتعيين مايحتويه (1) مل من مكافىء غرامي لنترات الفضة وكالتالي :

$$T_{AgNO_3} = \frac{0.1100}{1.000} \quad g-eq.\ AgNO_3$$

وحيث ان هذه الكمية تتفاعل مع نفس العدد من المكافىء الغرامي لـ (Cl^-) .
وان المكافىء الغرامي لـ (Cl^-) = 35.45 غم .

$$\therefore T_{AgNO_3/Cl^-} = \frac{0.11 \times 32.45}{1.000} = 0.003899\ g/ml$$

وبما ان وزن (Cl^-) في النموذج = V × مت

∴ وزن (Cl^-) في النموذج = 0.003899× 20

= 0.07798 غم

ومن التسحيحات الروتينية المعروفة مقايسة محلول الثايوسيانات مع محلول ناتج من اذابة عينة من احد مركبات الفضة لتعيين نسبتها المئوية . فأن فرض واذيب (0.3236) غم من احد مركبات الفضة وسحح المحلول فتعادل مع (10) مل من محلول الثايوسيانات الذي معامله التسحيحي (0.0955) غم / مل فما النسبة المئوية للفضة في مركبها .

وزن الفضة = V × مت

$= 30 \times 0.0955$

= 0.2865 غم

النسبة المئوية للفضة = $\frac{\text{وزن الفضة}}{\text{وزن المركب}} \times 100$

$= \frac{0.2865}{0.3236} \times 100$

= 88.71 فضة

من الواضح ان الطريقة التي سبق شرحها في تحضير المحاليل القياس غير مقبولة غالبا . اذا لايمكن تحضير المحاليل القياس لهيدروكسيد الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك بواسطتها . لان التركيز الصحيح لمحلول (HCl) المائي في الواقع غير معروف وحتى لو أخذ وزن مضبوط لمثل هذا المحلول فمن المستحيل حساب وزن (HCl) الذي يحتويه . وليس سهلا الحصول على وزن مضبوط لهيدروكسيد الصوديوم لامتصاصها (CO_2) وبخار الماء في الهواء مما يسبب تغيرا في الوزن . ويتضح من الامثلة السابقة بأن طريقة التحضير يمكن ان تستعمل في تحضير المحاليل القياس الأولية ذات الصفات المعنية التي تم الأشارة اليها في هذا الفصل . وعلى هذا فأن تحضير محلول (NaOH) يمكن ان يتم باستعمال طريقة التحضير السابقة على ان تتم معايرة المحلول الناتج لتعيين تركيزه الحقيقي مع محلول قياس اولي كحامض الاوكزاليك وعلينا التذكر دوما بأن تعيين تركيز المحاليل المستعملة في التحليل لاتشترط بالضرورة معايرتها مع محلول قياس أولي وأنما قد تتم معايرتها مع محلول تمت معايرته ضد محلول قياس وعينت عيارته . وهذا ما يجعل الحاجة لاستخدام محاليل قياس أولية أقل . وقد تتم معايرة بعض المحاليل بتحليل وزني فالمعامل التسحيحي لـ (HCl) يمكن أيجاده من معرفة وزن (AgCl) المترسب من تفاعل نترات الفضة وعلى وزن معين من محلول

كما ان المعامل التصحيحي لـ (H_2SO_4) يمكن تعينه باضافة محلول ($BaCl_2$) الى حجم معين منه ووزن راسب الكبريتات الناتج .

تستعمل في المختبرات غالبا لتحضير المحاليل القياس كواشف (Reagents) تجارية تدعى فيكسنال (Fixanal) اما ان تكون مواد صلبة مختلفة موزونة بدقة او حجوم بقياس مضبوط . مختومة في انتفاخ زجاجي يكون محلولها في سائل حجمه لتر واحد ذوتركيزقدره (0.1 عياري) . ولتحضير محلول قياس باستعمال الفكسنال تنقل محتويات المنتفخ الزجاجي كميا الى قنينة حجمية سعة لتر واحد حيث تتم اذابتها فيه وتضاف زيادة من الماء حتى العلامه .

ان طبيعة العمل في الكيمياء التحليلية تقتضي في الكثير من الاحيان تحضير محاليل القياس الاولية او التقريبية باذابة مادة ما في الماء كما تبين سابقا او ان .

أ) يؤخذ حجم معين من محلول قياس ذو تركيز معين لأجل تخفيفه بزيادة حجمه الى تركيز معين اقل حيث يحسب اولا حجم المحلول المركز اللازم لتحضير الحجم المطلوب من المحلول حتى تتوزع المادة المذابة في الحجم الاول على الثاني . ولايشترط ان يكون الحجم النهائي لمخلوط السائلين للحصول على المحلول المخفف مساو لمجموع حجميهما وانما هو على الأغلب أقل من ذلك بسبب التقلص الحادث في هذين الحجمين اثناء الاختلاط . ولاجراء التخفيف الكمي المطلوب بسهولة ودقة كافية ينبغي ان يجمع في قنينة حجمية – ذات السعة المراد تخفيف المحلول المركز لحجم مساوي لحجمها – الحجم المعين من المحلول المركز ويغسل الأناء الذي تم بواسطته قياس المحلول المركز ويضاف ماء الغسيل الى القنينة الحجمية ويكرر الغسل والاضافة عدة مرات حتى يتم تخليص الأناء من كل ماعلق به من المحلول . واخيرا يضاف الماء تدريجيا الى ماتجمع في القنينة الحجمية مع الرج حتى يصل الى العلامة . ولحساب التركيز النهائي للمحلول المخفف تتم معايرته مع محلول قياس .

اما زيادة التركيز لمحلول قياس الى تركيز أخر فينبغي تجنبها وتحاشي الاضطرار لها لان زيادة تركيز المحلول بتبخير بعض الماء ليست مجدية لأنها في الكثير من الاحوال تؤدي الى تطاير المادة المذابة مع بخار الماء في الحوامض ومحلول اليود وهيدروكسيد الامونيوم وقد تؤدي الى تغيير تركيبها كما في حالة كبريتات اوكلوريد الحديدوز وبرمنكنات البوتاسيوم وفوق اوكسيد الهيدروجين .

أما محاولة زيادة التركيز بأذابة مقدار جديد من المذاب فغير ممكنة عملياً الا اذا كانت المادة من المواد الاولية في تحضير المحاليل الاساسية التي يمكن وزنها بدقة مع ضبط الحجم النهائي الناتج بعد الاذابة .

مثال :

جد الحجم اللازم من الماء لتخفيف (50) مل من (4 N HCl) لتصبح عياريته (0·3 N)

الحـــل :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$
$$0{\cdot}3 \times V_1 = 4 \times 50$$
$$V = \frac{50 \times 4}{0{\cdot}3} = 666 \text{ ml}$$

مثال :

ما حجم المحلول الذي عياريته (2 N) و يحتوي نفس الـكمية من المادة المذابة في (60) مل من محلول عياريته (0·3 N) ؟

الحل :

بما ان كمية المادة المذابة متساوية في الحالتين عليه فأن :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$
$$2 \times V_1 = 0{\cdot}3 \times 60$$
$$\therefore V_1 = \frac{0{\cdot}3 \times 60}{2} = 9 \text{ ml}$$

ب) في الكثير من الاحوال تقتضي الضرورة لتحضير محاليل قياس تقريبية أن تخفف محاليل مركزة الى حجوم أخرى بتراكيز أقل وذلك بالاستعانة بكثافة المذاب وتركيزه في المحلول ومن المعلومات الاخرى التي تحملها قناني المواد التي تحتويها كنسب التراكيز المئوية التقريبية لمحتوياتها وأوزانها النوعية . ولايقتصر استخدام هذه المعلومات في تعيين الحجوم اللازم تخفيفها للحصول على حجم المحلول المخفف وأنما يساعد في تعيين فورمالية وعيارية المحلول المعنى وفقا للعلاقات التالية

$$F = \frac{\text{wt of 1ml} \times \text{fractional puriy}}{\text{V1ml} \times \text{mfw}}$$

$$N = \frac{\text{wt. of 1 ml} \times \text{fractional purity}}{\text{V 1 ml} \times \text{meg. wt}}$$

حيث F = الفورمالية

wt 1 ml = كثافة المحلول = الوزن النوعي

V 1 ml = حجم (1) مل = 1

fractional purity = نسبة مايحتويه المحلول من مادة × 100

mfw = ملي وزن صيغة وضعية للمادة .

meq.wt = ملي مكافيء غرامي .

مثال :

اذا كان لحامض النتريك المركز الذي يحتوي 70٪ من HNO_3 وزن نوعي قدره (1·41) فما فورمالية المحلول .

الحل :

$$F = \frac{\text{wt 1ml} \times \text{fractional purity}}{\text{V1ml} \times \text{mfm}}$$

$$F = \frac{1{\cdot}41 \times 0{\cdot}700}{1 \times 0{\cdot}0630}$$

$$= 15{\cdot}7\ F$$

مثال :

اذا كان لحامض الكبريتيك المركز الذي يحتوي (96·7٪) من H_2SO_4 وزن نوعي قدره (1·84) . فما عيارية المحلول ؟

$$N = \frac{\text{wt of 1ml} \times \text{fractunal purity}}{\text{Vof1ml} \times \text{meg wt}}$$

$$= \frac{1{\cdot}84 \times 0{\cdot}967}{1 \times 0{\cdot}049}$$

$$= 36{\cdot}3\ N$$

والجدول التالي يعطينا مواصفات بعض المواد

الاسم التجاري	صيغة المادة	الوزن النوعي التقريبي	النسبة المئوية التقريبية للمادة	العيارية التقريبية	المولارية التقريبية	الحجم التقريبي اللازم لتحضير لتر من محلول 1 N
حامض الخليك الثلجي	CH_3COOH	1·05	99·5	17·5	17·3	57
حامض الهيدروكلوريك	HCl	1·2	37	12	12	82
حامض النتريك	HNO_3	1·42	72	16	16	63
حامض الفوسفوريك	H_3Po_4	1·69	85	15	تعتمد على الـ (PH) في نقطتنا النهاية	—
حامض الكبريتيك	H_2SO_4	1·84	98	18·5	37	27
هيدروكسيد الأمونيوم	NH_3	0·90	28	15	15	67

الجدول (٩)

وتوجز الخطوات والطريقة المتبعة في تحضير محلول تقريبي معلوم العيارية من محلول مركز لحامض أو قاعدة باستعمال الوزن النوعي والنسبة المئوية للمكون كالآتي :

1 - يضرب الوزن النوعي للمادة × 1000 لحساب وزن المادة في لتر. وذلك للحصول على عدد غرامات المحلول في كل لتر. ومن ثم تضرب النتيجة بالنسبة المئوية للمكون بعد أن تحول النسبة الى كسر عشري .

2 - يقسم وزن المادة في كل لتر على الوزن المكافيء لها للحصول على العيارية التقريبية .

3 تطبق معادلة التخفيف $V_1\ N_1 = V_2 N_2$ حيث نحصل على الحجم المجهول الذي يجب أن يخفف الى حجم (1000) مل للحصول على محلول عياريته (1 N) .

مثال :

احسب حجم (H_2SO_4) المركز اللازم لتحضير (250) مل من محلول حامض الكبريتيك الذي عياريته (0·3 N) .

الحل :

بالرجوع الى الجداول فأن الوزن النوعي لحامض الكبريتيك المركز يساوي (1·84) ونسبته المئوية هي(98) .

$$\therefore \text{وزن حامض الكبريتيك} = \frac{98}{100} \times 1000 \times 1{\cdot}84$$

$$= 1800 \text{ غم محلول باللتر}$$

يقسم عدد الغرامات على المكافىء الغرامي لحامض الكبريتيك = 49 غم

$$36{\cdot}8\ N = \frac{1800}{49} = \frac{W}{eq.wt} =$$

تطبق معادلة التخفيف

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$
$$V_1 \times 36{\cdot}8 = 250 \times 0{\cdot}3$$
$$V_1 = \frac{250 \times 0{\cdot}3}{36{\cdot}8}$$
$$= 2{\cdot}04 \text{ ml}$$

واذن فيجب تخفيف حجم قدره (2·04) مل بالماء الى (250) مل للحصول على محلول عياريته التقريبية (0·3 N)

مثـــال :

احسب حجم (H_2SO_4) المركز اللازم لتحضير (5) لتر من محلول حامض الكبريتيك الذي عياريته (0·1 N) اذا علمت أن وزنه النوعي (1·84) ونسبة كبريتات الهيدروجين فيه (96)

الحـــل :

الطريقة الاولى بتطبيق نفس الخطوات السابقة التي اعتمدت أعلاه ومنه ينتج أن :

$$\text{عدد غرامات المحلول} = 0{\cdot}96 \times 1000 \times 1{\cdot}84$$

$$= 1766{\cdot}4 \text{ غم محلول في اللتر .}$$

$$36.05\ N = \frac{1766.4}{49} = N$$

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$36.05 \times V_1 = 0.1 \times 5000$$

$$V_1 = \frac{0.1 \times 5000}{36.05} = 14\ ml$$

الطريقة الثانية :

أ) يجب أولاً حساب عدد غرامات (H_2SO_4) اللامائية اللازمة لتحضير الحجم المطلوب من المحلول الذي عيارته (0.1 N) . وبما أن المكافيء الغرامي للحامض يساوي $\left(\frac{1}{2}\right)$ وزنه الجزيئي =49 . وحيث أن تحضير لتر واحد من محلول (0.1N) يجب أن يحتوي على (0.1) المكافيء الغرامي .

∴ فأن الكمية اللازمة لتحضير خمسة ألتار من (0.1 N) لحامض الكبريتيك تساوي تقريباً

$$0.1 \times 49 \times 5 = 25\ g$$

ب) الآن يحسب الوزن اللازم من المحلول الذي يحتوي على (96) من كبريتات الهيدروجين الذي يحتوي الوزن المحسوب في (أ) من جزيئات الحامض اللامائية كالتالي

100 غم من المحلول المحتوي (96) من الحامض تحتوي (96) غم من (H_2SO_4)

∴ 25   x

$$x = \frac{25 \times 100}{96}$$

$$= 26\ g$$

ج) الآن يحول وزن المحلول الذي يحتوي (96) من (H_2SO_4) الى الحجم المقابل له كالتالي

$$V = \frac{w}{d}$$

$$= \frac{26}{1.89} = 14 \text{ ml}$$

وعليه فلتحضير (5) التار من حامض الكبريتيك الذي عياريته (0.2 N) باستعمال الحامض المركز الذي يحتوي على (96 %) من H_2SO_4 ووزنه النوعي (1.84) نحتاج الى (14) مل يضاف اليها الماء ليصبح حجمها (5) لتر. لننظر الآن في بعض الامثلة الحسابية التي نتعلم منها كيفية حساب الحجوم اللازمة لتخفيف المحاليل ذات العيارية المعلومة الى عيارية اخرى أو التي تحتوي على نسبة مئوية من التركيز الى نسب اخرى .

مثـــال :

ماالنسب الوزنية والحجمية التي يمكن أن يمزج فيها حامض النتريك الذي تركيزه (54 %) ووزنه النوعي (1.33) مع حامض النتريك الذي تركيزه (14 %) ووزنه النوعي (1.08) ليعطي محلولاً تركيزه (20 %) .

الحـــل :

أ) يعبر عن وزن المحلول الاول بـ (x) والوزن الثاني بـ (y) وعندئذ فان وزن المزيج (x + y) غم .

ب) يحسب الآن عدد غرامات HNO_3 غير المائية الموجودة في (x) غم من المحلول الذي فيه نسبة HNO_3 = 54 %. أن (100) غم من هذا الحامض تحتوي (54) غم وعليه فالغرام الواحد يحتوي على $\frac{54}{100}$ غم وان (x) غم تحتوي على $\frac{54\,x}{100}$ غم HNO_3 .

ج) وبنفس الطريقة نجد أن (y) غم من (14 %) من الحامض تحتوي على $\frac{14\,y}{100}$ غم HNO_3 وان (x + y) من (20 %) من المحلول يحتوي على $\frac{x + y}{100}$ غم من HNO_3 .

د) بما أن كمية HNO_3 في الحالتين متساوية

$$\therefore \quad \frac{54\,x}{100} + \frac{14\,y}{100} = \frac{20\,(x + y)}{1000}$$

$$45x + 14y = 20x + 20y$$

$$\therefore \quad \frac{x}{y} = \frac{20 - 14}{54 - 20} = \frac{6}{34}$$

وهكذا يظهر من الحسابات انه لاجل تحضير محلول من حامض النتريك نسبته (20) من مزج حجوم منه تركيزه في الاول منها (54) فاننا يجب ان نمزج ست اجزاء بالوزن من الاول مع (34) جزء بالوزن من الثاني .

هـ) والآن يمكن حساب النسب بالحجم كالتالي

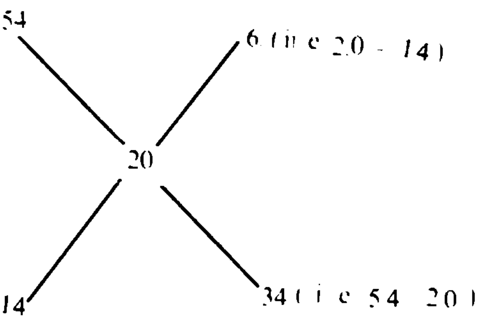
حجم (6) غم من الحامض الذي نسبته (20) = $\frac{6}{1.33}$ = 4.5 مل

حجم (34) غم من الحامض الذي نسبته (14)= $\frac{34}{1.08}$ = 31.5 مل

وعليه فأن مزج حجم قدره (4.5) مل من حامض النتريك الذي نسبته منه (54) مع (31.5) مل من الحامض الذي نسبته منه (14) يعطي محلولاً من حامض النتريك الذي تكون نسبته فيه (20) واذا كانت نسبة حجوم المحاليل اللازمة للمزج معروفة فمن السهل حساب حجم احدهما وهو اللازم للمزج مع الحجم المعروف الآخر . وعلى سبيل المثال اذا كان لدينا (100) مل من محلول حامض النتريك الذي نسبته فيه (54) فأنه يجب أضافة (700) مل من محلول حامض النتريك الذي نسبته فيه (14)

$$\frac{31.5 \times 100}{4.5} = 700 \text{ ml}$$

ويسهل عمليا حساب المحاليل الوزنية الممتزجة باستعمال العلاقة البينية التي يظهرها الشكل التالي :



حيث يكتب على اليسار نسب التركيز للمحاليل الاصلية احدهما اعلى الآخر ويكتب التركيز النهائي للمزيج في المركز . وعلى الجهة اليمنى يكتب الفرق بين التركيز النهائي والاولي

بحيث نطرح دوما الاصغر من الاكبر حيث يمثل كل فرق وزن المحلول الذي نسبة تركيزه كتبت باتجاهه افقيا .

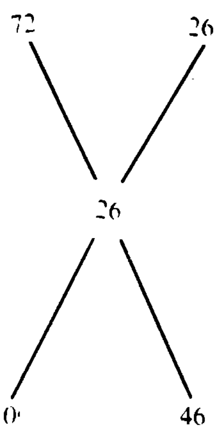
وفي حل هذا المثال يظهر بأننا نحتاج الى (6) اجزاء بالوزن من المحلول الاول (34) جزء بالوزن من المحلول الثاني لنحصل على الحجم المطلوب .

مثال :

احسب وزن الماء اللازم اضافته الى (100) مل من (72) من H_2SO_4 الذي وزنه النوعي (1.63) للحصول على محلول تكون فيه نسبة الحامض (26 ٪) .

الحل .

تستعمل نفس الطريقة التي أوضحت في الشكل السابق لأيجاد الأوزان النسبية واذن فانه يجب مزج (46) جزء من الماء مع (26) جزء من المحلول الذي نسبة الحامض فيه (72 ٪) بالوزن .



والان وبالحصول على المعلومات المطلوبة فأنه يمكن تحويل النسب الوزنية الى نسب حجمية .

$$\frac{V_{H_2SO_4}}{V_{H_2O}} = \frac{\frac{6}{1.63}}{\frac{46}{1}} = \frac{16}{46}$$

وعليه فأنه عند احتياج اضافة(46)مل من الماء الى(16)مل من H_2SO_4 فأنه يحتاج لاضافة(x)مل من الماء الى(100) مل من H_2SO_4

$$x = \frac{46 \times 100}{16} = 290 \text{ ml}$$

و) في حالات كثيرة تتطلب الضرورة تحويل التركيز الفورمالي الى مولاري أو العكس ومثل هذا يتم وفقا لعلاقة رياضية يمكن اشتقاقها من القوانين والتعاريف التي سبق وأن ثبتت حيث بين بأن :

$$M = \frac{W}{Mwt \times V} \qquad (1)$$

أو أن

$$W = M \times Mwt \times V$$

$$N = \frac{W}{meq.wt \times V} \qquad (2)$$

أو أن

$$W = N \times meq.wt \times V$$

ومنه يستنتج أن :

$$N \times meq.wt \times V = M \times Mwt \times V$$

$$N \times meq.wt = M \times Mwt.$$

وبما أن $meq.wt = \frac{Mwt}{n}$ حيث (n) نسبة المكافيء الغرامي الى الوزن الجزيئي :

$$\therefore N \times \frac{Mwt}{n} = M \times Mwt$$

$$\therefore N = nM$$

مثال : –

احسب نورمالية محلول $Bi(NO_3)_2$ الذي تركيزه المولاري (0.2M) .

الحل :

$$N = nM$$

حيث أن الوزن المكافيء الغرامي للملح = $\frac{1}{3}$ وزن جزيئته . لهذا فأن محلوله المولاري يعادل محلوله الذي عياريته (3N) . وبالتالي فان المحلول الذي مولاريته (0.2M) يجب أن تكون عياريته ثلاثة امثالها . أو أن $n = 3$

$$\therefore N = 3M$$

$$= 3 \times 0.2 = 0.6N$$

ويفاد من الجدول التالي في حساب التراكيز المختلفة للمحاليل وتحويلها من تركيز لآخر. يفرض أن :

d = كثافة المحلول

W = الوزن الجزيئي للمذاب

E = المكافيء الغرامي .

الجدول (10)

الطريقة	A	B	C	N	M	L
نسبة الوزن الى حجم المحلول غم / 100 أو $A = \frac{W}{d}$	A	$\frac{100\,B}{100 + B}$	$\frac{C}{10d}$	$\frac{NE}{10d}$	$\frac{ME}{10d}$	$\frac{100\,LW}{1000 - LW}$
عدد غرامات المحلول في 100 غم من المذيب = B	$\frac{100\,A}{100 - A}$	B	$\frac{100C}{1000d + C}$	$\frac{100\,NE}{1000d - NE}$	$\frac{100\,MW}{1000 - MW}$	$\frac{LW}{10}$
عدد الغرامات في اللتر من المحلول (غم / لتر) = C	10 Ad	$\frac{1000\,Bd}{100 + B}$	C	NE	MW	$\frac{1000\,Lwd}{1000 + LW}$
العيارية = N	$\frac{10\,Ad}{E}$	$\frac{1000\,Bd}{(100 + B)E}$	$\frac{C}{E}$	N	$\frac{MW}{E}$	$\frac{1000\,Lwd}{(100 + Lw)E}$
المولارية = M	$\frac{10\,Ad}{W}$	$\frac{1000\,Bd}{(1000 + B)W}$	$\frac{C}{W}$	$\frac{NE}{W}$	M	$\frac{1000\,M}{1000 + Wd}$
المولالي = L	$\frac{1000\,A}{(100 - A)W}$	$\frac{10\,B}{W}$	$\frac{1000\,C}{(1000d - C)W}$	$\frac{1000\,NE}{(1000d - NE)W}$	$\frac{1000\,M}{1000d - MW}$	L

– الاخطاء في التحليل الكمي Errors in Quantitative Analysis

في التحليل الكمي . كما هو الحال في مجالات العلوم الاخرى . تتعرض القياسات المختبرية وبالتالي النتائج المترتبة عليها الى درجة من الخطأ يمكن تقليلها باستعمال طرائق تحليل متعددة . لكن من غير الممكن أن تتطابق القيم المقاسة مع القيم الحقيقية . ويظل الاختلاف بينهما قائما مهما كان صغيرا لأن أعادة القياس باستعمال نفس الطريقه تؤكد وجوده . ولهذا ينبغي أن يقوم الباحث باجراء مجموعة من القياسات المتكررة لنفس القيمة التي سبق قياسها كضرورة لابد منها . باعتبار أن هذه القيم معرضة للشك وعندما تثبت عدة قيم لنفس القياس تتضح مشكلة أختيار القيمة الأقرب للقيمة الحقيقية وهي عملية صعبة تتطلب من الباحث جهدا اضافياً لتقييم النتائج التي حصل عليها بما يخوله ادراج النتائج التي يقرر صحتها وعدم ادراج مايراه شاذا منها . والدقة في القياس تتناسب مباشرة مع الزمن والجهد المبذول لذلك . وعلى الباحث أن يوازن بين الدقة العالية والجهد المبذول بحيث تعكس للدارس هذه الموازنة في كافة التجارب العلمية .

يدل تكرر القيم المقاسة للكيميائي ثقته بنتائجه . غير أن حصوله على قيم متعددة لنفس القياس تضعه . كما اشير اليه . أمام مشكلة الاختيار الأفضل . ومن أجل ذلك فأن على الكيميائي أن يكون على علم ببعض المصطلحات التي تساعده للوصول الى حل لهذه المشكلة .

تعريف المصطلحات (Definition of terms)

1 – المعدل Mean ($\bar{x}$)

ويقصد به المتوسط الحسابي أو المعدل الحسابي لقيم عدد من القراءات ويتم الحصول عليه بقسمة مجموع قيم القراءات المقاسة على عدد هذه القراءات .

2 – الاتفاق أو الاتقان (Precision)

يعني مدى توافق مجموعة من النتائج فيما بينها . ويعبر عنه بمقدار انحراف مجموعة من النتائج عن المتوسط الحسابي لهذه المجموعة .

3 – الدقة أو الضبط (Accuracy)

من الضروري أن يميز بين مصطلحي الدقة والضبط . فالدقة تعتمد على مدى التقارب بين القيم العددية للقياسات عند تكرارها . وهي قياس لمدى الاتفاق بين القيم العددية

لقراءتين أو أكثر تتم قياسها تحت نفس الظروف . فهي تقارن النتائج مع القيمة الأمثل (Best Value) لقراءات متعددة تجرى تحت نفس الظروف .

أما الضبط فيعتمد كليا على مقارنة القيم التي يحصل عليها الباحث بالقراءة الحقيقية (True Value) أو القيمة المقبولة (Accepted Value) .

4 - الخطأ المطلق (E) (Absolute Error

وهو الفرق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية

الخطأ المطلق = القيمة المقاسة - القيمة الحقيقية .

أو $E = O - A$

حيث (E) الخطأ المطلق Absolute Error

(O) القيمة المقاسة أو الملاحظة Observed Value

(A) القيمة المقبولة أو الحقيقية Accepted Value

5 - - الخطأ النسبي (Relative Error (R :

يعبر عن الخطأ النسبي بالنسبة المئوية أو الاجزاء بالالف للقيمة الحقيقية أو القيمة المطلوبة (A) .

التعبير بالنسبة المئوية

$$\therefore R = \frac{E}{A} \times 100$$

التعبير بالاجزاء من الالف

$$R = \frac{E}{A} \times 1000$$

مثال (1) :

اذا كان الخطأ المطلق (E) بين القراءتين (2.410, 2.431) هو (0.021) . فما هو الخطأ النسبي (R) بالاجزاء من الألف والنسبة المئوية اذا كانت (2.431) هي القراءة الحقيقية (True Value)

$$R = \frac{0.021}{2.431} \times 100 = 0.86\%$$

$$R = \frac{0.021}{2.431} \times 1000 = 816$$

6 — الانحراف Deviation (D)

هو الفرق بين الوسط الحسابي والقيمة العددية للقراءة . فالفرق بين المعدل وأية قراءة من القراءات تبين انحراف القراءة عن المعدل (i) .

7 متوسط الانحراف Average Deviation (d) :

هو متوسط مجموع الانحراف لقيم المفردات عن وسطها الحسابي . وبالتالي فــأن متوسط الانحراف (d) للقراءة الواحدة هو متوسط الانحراف لجميع القراءات .

8 — الانحراف القياس (S أو σ) Standard deviation

هو القيمة الموجبة للجذر التربيعي لمجموع مربعات انحراف القيم العددية للقراءات عن وسطها الحسابي مقسوما على عدد القياسات (n) ناقصا واحد (أي n 1) ويرمز لــه بالرمز (S) أن كان عدد المفردات صغيرا و (σ) حين يكون عدد المفردات كبيرا بحيث تكون (n - 1) مساوية لـ (n) تقريباً .

$$\therefore S = \sqrt{\frac{\Sigma (xi)^2}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{\Sigma (xi)^2}{n}}$$

مثال (2) :

في سلسلة من القياسات لكمية معينة . تم الحصول على القيم التالية — على فرض أن الاخطاء كانت عشوائية — .

31.60	31.76	31.62
31.60	31.71	31.47
31·71	31.53	31.64

مامعدل القياسات وانحرافها ومتوسط الانحراف والانحراف القياس ؟

الحل :

يمكن الحصول على معدل القياسات (X) من قسمة مجموع القيم العددية للقراءات على عدد القراءات n = 9

$$\therefore \bar{X} = \frac{31.60 + 30.60 + 31.71 + 31.76 + 31.71 + 31.53 + 31.62 + 31.47 + 31.64}{9}$$

$$\bar{X} = 31.627$$

وبما أن الفرق بين القيمة الحسابية لأية قراءة والمعدل تعطي انحراف القراءة عن المعدل (x_i) . اذن تكون قيم الانحراف للقراءات التسع مع أهمال العلامة السالبة أوالموجبة كالتالي :

0·007	0·133	0·027
0·157	0·083	0·027
0·013	0·097	0·083

وحيث أن متوسط الانحراف (d) للقراءة الواحدة يساوي متوسط الانحراف لجميع القراءات . اي أن :

$$d = \frac{\Sigma x_i}{n}$$

$$\therefore d = \frac{0.007 + 0.157 + 0.013 + 0.133 + 0.083 + 0.097 + 0.027 + 0.027 + 0.083}{9}$$

$$\therefore d = 0.070$$

بما أن متوسط الانحراف للمعدل (10) يساوي حاصل قسمة متوسط الانحراف للقراءة الواحدة مقسوما على الجذر التربيعي لعدد القراءات أي أن :

$$D = \frac{d}{\sqrt{n}}$$

$$\therefore D = \frac{0.070}{\sqrt{9}}$$

$$= 0.023$$

وحيث أن الانحراف القياس للقراءة الواحدة يحسب كالتالي :

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma(\lambda_i)^2}{n - 1}}$$

$$\therefore S = \sqrt{\frac{(0.007)^2 + (0.157)^2 + \ldots}{9 - 1}}$$

$$= 0.091$$

أما الانحراف القياس للمعدل (S) فيساوي التالي حسب التعريف :

$$S = \frac{0.091}{9}$$

$$= 0.03$$

انواع الأخطاء في التحليل الكمي (Types of Errors in Quantitaive Analysis)

يمكن ملاحظة نوعين من الاخطاء في التحليل الكمي :

أولاً : – الاخطاء المحددة (Determinate Errors) :

وهي الأخطاء التي تقاوم التغير بدرجة محددة وثابتة من قراءة الى اخرى بحيث يمكن تقدير قيمتها ثم ازالة تأثيرها أو تقليله فهي أخطاء يمكن تعيين وتحديد مصادرها وفي أحيان اخرى تدعى بالاخطاء النظامية (Systematic Errors) . ومن الممكن

تمييز أربعة أنواع من الأخطاء المحددة .

أ) أخطاء فردية (Personal Errors) :

الاساس في هذا النوع من الأخطاء يعود لقلة خبرة الباحث العلمي وعدم المامه بالطرق التقنية في الكيمياء التحليلية مثل نقل عينة من دورق الى دورق آخر أوعملية غسل الراسب وغيرها وقد ينتج هذا الخطأ من اصابة الكيميائي بمرض عمى الالوان بما يمنعه من تمييز الالوان المختلفة التي تعتبر ذات أهمية في التحليل . قلة الادراك الحسي والتحيز في اختبار نتيجة مختبرية دون اخرى .

يمكن ازالة هذه الأخطاء أو التقليل منها بتدريب العامل على الاهتمام والاعتناء والصبر عند اجراء تجاربه .

ب) أخطــاء تشغيليـــة (Operative Errors) :

يطرأ هذا النوع من الأخطاء من تلوث الرواسب والتحليل في اوان غير مغطاة وذوبان الراسب نتيجة تكرار غسله وعدم استعمال المجففات وعدم كماله وكمال الحرق ووزن البودقة قبل تبريدها . وما شابه ذلك من مسببات .

ج) الأخطــاء الجهــازيـــة (Instrumental Errors) :

تنشأ هذه الاخطاء عن عيوب في استخدام الاجهزة والادوات كاستعمال ميزان ذو ذراعين غير متساويين في الطول أوأستعمال ادوات حجمية مثل السحاحة والماصة والاسطوانة الزجاجية ذات الحجم المغلوط بسبب اختلاف التدريج . وعدم التأكد من قراءة المقياس والاستعمال الخاطىء للادوات المختبرية ومثيلات ذلك .

وللتخلص من معظم هذه الاخطاء ينبغي معايرة الجهاز (Calibration) مثل الميزان وأجهزة القياسات المختلفة الاخرى كمقياس الاس الهيدروجيني (pH - meter) بالاضافة الى معايرة ادوات القياس المستخدمة لاجراء التجارب قبل استعمالها .

د) الاخطاء الناتجة عن طبيعة الطريقة المستخدمة (Methodic Errors)

يؤدي اختيار طريقة غير مناسبة في التحليل للوقوع بهذه الأخطاء باعتبار أن هذه الطرائق لاتفي بالغرض المطلوب خاصة وأن الطرق التحليلية عرضة للخطأ . فالمواد التي تكون عديمة الذوبان في مذيب معين لها قابلية ذوبان واطئة جدا (Finit solubility) في هذا المذيب . وفي التحليل الوزني (Gravimetric Analysis) تسبب عملية فصل العنصر أو المركب . التي تمر بمراحل متعددة - من ترسيب للراسب وغسله وتجفيفه - الى فقدان في كمية الراسب أو ذوبانه في أحدى المذيبات وتفكك الراسب أو تلوثه ببعض الشوائب وربما عدم حدوث التفاعل . ولتفادي هذه الاخطاء والتخلص منها ينبغي أن يكون المحلل الكيميائي ذكياً في اختيار الطريق الأقصر للوصول الى النتيجة الأفضل وفقا للظروف المتوفرة . أو الاعتماد على عدة طرق في التحليل حيث يتم القياس المطلوب بطريقة معينة ليعاد القياس بطريقة أخرى .

ثانيا : – الاخطاء العشوائية (Random Errors)

وهي الاخطاء التي لايمكن تحاشيها . لكونها تقع خارج ارادة الشخص ولايمكن السيطرة عليها فتغير قوة التيار الكهربائي فجأة عند استعمال جهاز أو ارتفاع وانخفاض درجة الحرارة عند اجراء تجربة تحتاج لدرجة حرارية ثابتة هي أمور تقع خارج ارادة الباحث مسببة خطأ النتائج التي حصل عليها .

رفض نتيجة قياس (Rejection of measurment Result)

عند اجراء سلسلة من القياسات المتشابهة يحدث أحيانا . أن تكون بين هذه القياسات قراءة تختلف كليا عن بقية القراءات . دون أن تعرف الأسباب التي ادت لهذا الاختلاف كما يصعب على الباحث أو المحلل تحديدها . وفي مثل هذه الحالات لاتساعد العمليات الاحصائية التي ذكرت بتأييد قبول مثل هذه القراءة أو أهمالها .

ولغرض معرفة أو مدى قابلية اهمال نتيجة مختبرية أو عدمها ينبغي اتباع بعض الطرق والقواعد والقوانين والفرضيات الرياضية التي وضعت لتوضيح اهمال أو حساب هذه القراءة . ومن بين هذه القواعد :

1. اختباركيو (Q - test) :

ويستعمل فيه الانحراف القياس كمعبر عن دقة القياسات . ويعرف هذا الاختبار حسب المعادلة :

$$Q = \frac{\text{الاختلاف بين القيمة المستبعدة وأقرب قيمة عددية لها}}{\text{القيمة العددية الكبرى} - \text{القيمة العددية الصغرى}}$$

وعندها يمكن اهمال أية قراءة تكون قيمة (Q) المحسوبة لها أكبر من قيمة (Q) الحرجة لمجال ثقة (90 %) المبينة في الجدول التالي :

Q %90	عدد القراءات
0.94	3
0.76	4
0.64	5
0.56	6
0.51	7
0.47	8
0.44	9
0.41	10

الجدول (11) قيم (Q) لمستوى ثقة (%90)

مثـــال (3) :

كانت النسبة المئوية لاوكسيد الكالسيوم في أحد خاماته كما جـاء بنتائج التحليل هي التالية 55.95 . 56.00 . 56.04 . 56.08 . 56.23 حيث يظهر منها ان القيمـة (56.23) عالية بالقياس لبقية النتائج مامدى امكانية اهمال هـــذه النتيجـة .

الحل :

أ) تحسب قيمة (Q) للقراءة المستبعدة

$$\therefore (Q) = \frac{\text{القراءة المستبعدة} - \text{اقرب قراءة لها}}{\text{القيمة العددية الكبرى} - \text{القيمة العددية الصغرى}}$$

$$= \frac{56.08 - 56.23}{55.95 - 56.23}$$

$$= \frac{0.15}{0.28} = 0.54$$

ب) بمقارنة هذه النتيجة مع قيمة (Q) الحرجة ولخمس قراءات كما وردت في الجـدول السابـق والتي تساوي (0.64) تبين عدم امكانية أهمال هذه النتيجة لأن قيمة (Q) المحسوبة لها اقل من قيمة (Q) الحرجة

3 قاعدة أربعة اضعاف معدل الانحراف :

التي ترى صحة أهمال القراءة رياضيا اذا كان انحراف القيمة المشكوك فيها عن المعدل يساوي أربع مرات بقدر متوسط الانحراف :
أي 4d

لان الخطأ في القيمة المرفوضة هو خطأ هائل Huge Error فلو فرض على سبيل المثال أن هناك قيمة عاشرة للمثال(2)الذي سبق أن بحث تساوى (31.34) فأن انحراف هذه القيمة عن المعدل يمكن ايجاده كما يلي :

$$i = \bar{X} - \text{القراءة} = 31.627 - 31.34 = 0.287$$

وهي قيمة تعادل أكثر من أربع مرات متوسط الانحراف كما جرى حسابه في حل المثال ويساوي (0.07) ولهذا فان الغاء القيمة العددية للقراءة (31.34) صحيح .

مثـــال (4)

في محاولة لايجاد الحجم اللازم من قاعدة لتسحيح حامض مجهول . عوير حجم معين منه لعدة مرات وكانت النتائج التي حصل عليها هي التالية 11.02 . 11.40 . 11.12 . 10.9 سم^3 فهل يمكن اهمال القراءة (11.40) سم^3 ؟

الحـــــل

أ) تستبعد القراءة المشكوك فيها مؤقتاً .

ب) يستخرج المتوسط الحسابي ومتوسط الانحراف لبقية النتائج .

المتوسط $\bar{X} = \frac{11.02 + 11.12 + 10.95}{3}$

$= 11.01$

متوسط الانحراف $d = \frac{\Sigma x_i}{n}$

$= \frac{(11.01 - 11.02) + (11.01 - 11.02) + (11.01 - 10.99)}{3}$

$= 0.076$

ج) يحسب انحراف النتيجة المستبعدة عن المتوسط الحسابي :

$$= 11.40 - 11.01 \quad = 0.39$$

د) يحسب أربعة اضعاف معدل الانحراف :

$$4d = 4 \times 0.076 \quad = 0.30$$

ومنه يظهر أن انحراف النتيجة أكثر من أربعة أضعاف انحرافها عن المتوسط الحسابي وهو مايدل على ضرورة اهمالها .

– تطبيقات –

1 - ميز تطبيقياً بمثال بين المقصود بالضبط والدقة ؟

2 - عرف : الخطأ المطلق . الاتقان . الانحراف . الخطأ النسبي . الانحراف القياس والمعدل .

3 - في احدى التحليلات وجد بأن ست قراءات مستقلة لفورمالية قاعدة كانت كالتالي :

0.2566 . 0.2568 . 0.2560 . 0.2565 . 2566 . 0.2562

فاذا علم أن هناك قراءة سابقة . أصغر قيمة من القراءات السابقة قد اهملت وفقاً لقواعد اهمال الاخطاء الكبيرة :

أ) ماهي أكبر قيمة محتملة للنتيجة التي اهملت ؟

ب) ماهو المعدل ؟

ج)مامتوسط الانحراف للنتائج المحتفظ بها والانحراف القياس لها ؟

4 اعطى مجموعة محللين النسبة المئوية للبروتين في أحد منتجات الحبوب وباستعمال نفس الطريقة القيم التالية :

22.79 . 22.78 . 22.75 . 22.73 . 22.62. 22.92. 22.87 . 22.84 . 22.83 . 22.94 .

بين :

أ) هل يكون اهمال القيمة (22.62) وفقاً للأسس التي مرت صحيحا أم لا؟

ب) ما معدل القراءات الاثنتي عشرة ؟

ج) ما متوسط الانحراف عن المعدل ؟

د) ما الانحراف القياس ؟

هـ) بفرض أن المعدل (المتوسط) هو القيمة الحقيقية فما هو الخطأ النسبي لأصغر قيمة من هذه القيم ؟

5 - اذا كانت النسبة الحقيقية هي (34.75) . فكم يكون الخطأ المطلق والخطأ النسبي للمعدل ؟

6 - حلل محللين كيميائيين العينتين B.A وحصلا على النتائج التالية باستعمالهما لنفس الطريقة :

30.16 . 30.14 . 30.15 . 30.15

30.291 . 30.101 . 30.007 . 30.251

جد في كل حالة قيمة المعدل ومقياس انحرافه . واذا كانت الظروف الاخرى متشابهة فأي من المعدلين هو الأفضل للعمل ؟

7 - اذا كانت النسبة المئوية لمركب هي :

48.38 . 48.11 . 48.23 . 48.32

احسب معدل الانحراف ومعدل الانحراف النسبي

8 - أجرى بعض الطلبة تحليلات لتعيين كبريتات البوتاسيوم كان معدل (SO_3) فيها (45.20) فاذا كانت القيمة النظرية (45 . 95) من (SO_3) اقترح اثنين أو ثلاث من الاسباب المؤدية للخطأ .

اسئلة وتمارين

1 - ماالطرق الاساسية في الـكيمياء التحليلية وبماذا تتميز ؟

2 - ماذا يقصد بالتحليل الـكمي ؟ ماانواعه وماطرق استعماله ؟

3 - ماالشروط اللازم توفرها في تفاعلات التحليل الحجمي ؟

4 - بم يتميز التحليل الحجمي على التحليل الوزني وأيهما ادق ؟

5 - ماالاسس التي يلزم مراعاتها في عملية التحليل الحجمي ؟

6 - ماالمادة القياس الاولية ؟ وماالشروط اللازم توفرها فيها كأساس في استعمالها لهذا الغرض ؟ مثل لذلك .

7 - ماالاذابة ؟ كيف تفسر ذوبان المركبات الأيونية في المذيبات القطبية وعدمه في المحاليل اللاقطبية . وذوبان المركبات غير الأيونية في اللاقطبية كالـكحول والبنزين ؟

8 - ماهو المحلول ؟ ماهي الصفات العامة للمحاليل ؟

9 - ما المذيب وماهو المذاب ؟ هل تقتصر عملية الاذابة على ذوبانية مادة بحالة معينة لها في مذيب بحالة معينة واحدة لـكل منهما ؟

10 - ماذا يفهم من الاصطلاحات الآتية :

أ - محلول مشبع

ب - محلول فوق الاشباع وتحت الاشباع ؟ كيف تحضر محلولا مشبعا لـكبريتات النحاس ($CuSO_4$) في درجة حرارة الغرفة وتبرهن على انه مشبع ؟

11 - بم يختلف المحلول الحقيقي عن المحلول العالق والنظام الغروي ؟ مثل لذلـك .

12 - عين عمليا قابلية ذوبان نترات البوتاسيوم (KNO_3) اذا علمت ان (26) غم منها تشبع (100) مل من الماء بدرجة (15) م .

13 - ماذا يقصد بالمحاليل القياس وكيف تحضر ؟

14 - كيف يمكنك تحضير المحاليل ذات التراكيز الثابتة ؟

15 - عرف مايلي : -

أ - الوزن الذري الغرامي ب - غرام - أيون ج - المول د - المكافيء الغرامي

16 - ماذا نعني بمكافيء : -
أ- العنصر ب- الحامض جـ- القاعدة
وكيف يتم حسابه للعنصر وللحوامض والقواعد على اختلافها ؟

17 حول (0.1827) غم من كلوريد أحد العناصر الى أوكسيده تحويلا كميا فتكون (0.1057) غم من الاوكسيد . مامكافيء العنصر ؟

18 اشرح معنى التأكسد والاختزال ومثل لهما . كيف تحسب مكافيء العامل المؤكسد والعامل المختزل ؟ مثل لذلك بحساب مكافيء ($K_2Cr_2O_7$) كمؤكسد في محيط حامضي . ومكافيء أوكزالات البوتاسيوم الحامضية بصفتها عاملا مختزلا مرة وكحامض مرة أخرى مع ذكر المعادلات اللازمة لتوضيح المطلوب .

19 - هل يشترط أن تكون قيمة مكافيء العامل المؤكسد والعامل المختزل ثابتة في جميع تفاعلات هذين العاملين ؟ مثل لذلك .

20 - وجد بالتحليل أن (16.20) غم من أحد اكاسيد الحديد تحتوي (11.33) غم من الحديد . مامكافيء الحديد وحالة تأكسده في هذا الأوكسيد . (318.61)

21 - مامكافيء وحالة تأكسد القصدير في كل من
أ- أوكسيده الذي يحتوي على (88.12) قصدير (2 59.35)
ب- أوكسيده الذي يحتوي على (78.77) قصدير (4 29.68)

22 - أحسب مكافىء الحوامض والقواعد التالية بفرض تمام التعادل

$LiOH . Zn(OH)_2 . H_3PO_4 . H_2SO_3 . HBr$
(23.95 . 49.69 . 32.67 . 41.04 . 80.92)

23 - (مامكافيء كبريتيد الهيدروجين (H_2S) في التفاعلات التالية ؟

أ- $NaOH + H_2S \rightarrow NaHS + H_2O$ (34.08)
ب- $2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$ (17.04)

24 - مامكافيء الحوامض الذي يتعادل (1.248) غم منه مع (0.2475) غم من (KOH) . (282)

25 - عين مكافئات المواد المؤكسدة أو المختزلة التي تحتها خط في تفاعلات الأكسدة - الأختزال غير المتوازنة الآتية :

أ-
$$MnO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$
(43.47 , 151.91)

ب-
$$KMnO_4 + H_2C_2O_4 . 2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$
(31.61 , 63.03)

جـ-
$$K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + SnCl_4 + KCl + H_2O$$
(49.03 , 94.80)

26 - كم عدد مكافئات المذاب الموجودة في

أ- لتر واحد من محلول (2) عياري (2 مكافىء من المذاب)

ب- لتر واحد من محلول $\frac{1}{2}$ عياري (0.5 مكافىء)

27 أحسب وزن نترات الصوديوم ($NaNO_3$) اللازم لتحضير (50) سم من محلول مائي بحيث يكون تركيز أيونات الصوديوم فيه (Na^+) تساوي (70) ملغم / سم^3

28 - كم يجب أن يخفف محلول (1) سم^3 من محلول معين تركيزه (40) ملغم / سم^3 من نترات الفضة ($AgNO_3$) ليصبح تركيز نترات الفضة (16) ملغم / سم^3

(2.5 سم^3)

29 - كم غراماً من نترات الفضة ($AgNO_3$) يلزم اذابتها في الماء لتحضير (60) سم في محلول تركيزه (0.030) غم من ($AgNO_3$) لكل سنتمتر مكعب .

(1.8 $AgNO_3$ غم)

30 - ما الحجم الذي يجب أن يخفف اليه محلول تركيزه (0.5 M) من ($BaCl_2$) حجمه (1) سم^3 ليعطي محلولاً تركيزه (20) ملغم من (Ba^{++})

(3.43 سم^3) .

31 - يحتوي محلول على (75) ملغم / سم^3 من كلوريد الصوديوم (NaCl) فكم يجب أن يخفف ليعطي محلولاً تركيزه (15) ملغم / سم^3 من (NaCl) من المحلول .

(يخفف كل 1 سم^3 من المحلول بالماء ليصبح حجمه 5 سم^3) .

32 - أذيبت عملة فضية كتلتها (5.82) غم من حامض النتريك (HNO_3) ثم رسبت الفضة على شكل (AgCl) باضافة كلوريد الصوديوم الى المحلول وكانت كتلة الراسب (7.20) غم . ماهي النسبة المئوية للفضة في العملة ؟

(93.1) .

33 - سخنت قطعة نحاس كتلتها (3.178) غم تمت تنقيتها بطريقة التحليـــل الـكهربائي . في تيارمن الاوكسجين فتحولت الى كتلة من أوكسيد النحاس الأسود وزنها (3.978) غم . فما هي النسبة المئوية لتركيب هذا الأوكسيد .

(نسبة Cu = 79.9 ٪ . نسبة 0 = 20.1 ٪).

34 - أذيب (0.4018) غم من عينة لـكاربونات الصوديوم (Na_2CO_3) غير النقية في الماءوأضيف اليها (43.65) مل من (0.1033N HCl) وقد سححت الزيادة من الحامض مع (2.12) مل من هيدروكسيد الصوديوم التي تركيزها (0.0969N) . ماالنسبة المئوية لـكاربونات الصوديوم (Na_2CO_3) في النموذج

(26.76 ٪)

35 أذيب (0.9945) غم من عينة غيرنقية لفثالات الصوديوم في الماء وســحح المحلول الناتج مع حجم قدره (23.30) مل من هيدروكسيد الصوديوم الذي عياريته (0.1039 N) . ماالنسبة المئوية لفثالات البوتاسيوم في العينة . (49.71)

36 - عوير (50) مل من محلول (Na_2CO_3) مع (65.8) مل من محلــول (3M HCl) . فاذا كانت كثافة محلول كاربونات الصوديوم تساوي (1.25) فما هي النسبة المئوية بالكتلة لكاربونات الصوديوم في المحلول :

(16.7 ٪) $CO_3^{=} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$

37 ما كتلة كلوريد الكالسيوم المائي ($CaCl_2 . 6H_2O$) والماء اللازم للحصول على مائه غرام من محلول تركيزه (50 ٪) من ($CaCl_2$)

($CaCl_2 . 6H_2O$ 9.9 غم و 90.1 غم من H_2O)

38 - يزن اللتر من الحليب (1032) غم ويحتوي على كمية من الدسم كثافتها النسبية (0.865) وتشغل (4 ٪) من حجمه . ماكثافة) الحليب الخالي من الدسم .

(1.039) غم / سم ^{3})

39 كم غراما من هيدروكسيد الصوديوم والماء . يلزم لتحضير (100) غم من محلول يحتوي (19.7 ٪) من كتلتـه (NaOH) . (19.7 NaOH . 80.3 غم H_2O)

40 - يحتوي محلول لتنظيف الملابس على (80) بالحجم من رابع كلوريد الكاربون و (16 ٪) بنزين سيارات و (4 ٪) كحول أميلي . فكم سنتمترا مكعبا من كل من هذه المواد تلزم لتحضير (75) سم ^{3} من المحلول .

(60 من Cl_4,12 سم ^{3} من البنزين و3سم ^{3}) كحول

41 - ما وزن كلوريد الهيدروجين اللامائي الموجود في (50) مل من حامض الهيدروكلوريك المركز الذي كثافته (1.19) ويحتوي (33 . 37 %) من كتلته (HCl).
(2.22 غم)

42 - ما عدد غرامات ($BaCl_2 . 2H_2O$) اللازمة لتحضير (50) غرام من محلول يحتوي على (12 %) من كتلته ($BzCl_2$) اذا اعطيت ($BaCl_2 . 2H_2O$) وماء نقيا .
(7 غم $BaCl_2$ 43 سم ^{3} ماء)

43 - ما الكسر الجزيئي للكحول الاثيلي (C_2H_5OH) والماء (H_2O) في محلول حضر باضافة (50) غم من الكحول و (50) غم من الماء ؟
(الكسر الجزيئي للكحول = 0.282 وللماء = 0.18)

44 - كيف يمكن تحضير محلول من الكحول الأثيلي - الماء يكون فيه الكسر الجزيئي للكحول (0.300) (الكحول / الماء = 13.8 غم / 12.6 غم)

45 - يحتوي محلول على (116) غم من الاسيتون (CH_3COCH_3) و 138 غم من الكحول الأثيلي (C_2H_5OH) و (126) غم من المـــاء عين الكسر الجزيئي لكل منهم .
(اسيتون = 0.167 كحول = 0.250 = ماء 0.583)

46 - ما الكسر الجزيئي لكل مادة في محلول يحتوي (36.0) غم من الماء و 46 غم من الكليسرين $C_2H_5(OH)_3$.
(الكليسرين = 0.20 وللماء - 0.80)

47 - يحتوي محلول على (10.6) غم من حامض الخليك (CH_3COOH) في (125) غم من الماء. أحسب تركيز المحلول بدلالـــة .
أ- الكسر الجزيئي من حامض الخليك والماء(للحامض 0.024 .وللماء 0.976)
ب- المولاليـــة (1.33)

48 - اذا كانت كثافة محلول يوديد البوتاسيوم الذي تركيزه (0.06 M) تســاوي (1.006) غم مل بدرجة (20) م . أحسب مولالية المحلول .(0.0602 m)

49 مامولالية محلول حضر من اذابة (20.4) غم من ($NaCl$) في (192) غم من المـاء . (1.82m)

50 - أحسب مولالية المحلول الذي يحتوي

أ- 0.65 مول من سكر الكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ في (250) غم من الماء.
(2.6 مولالاً) .

ب- 45 غم من سكر الكلوكوز $C_6H_2O_6$ في (1000) غم من الماء.
(0.25 مولالاً) .

جـ- 18 غم من سكر الكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ في (200) غم من الماء .
(0.50 مولالاً) .

51 - اذا كان الوزن الجزيئي للمواد التالية كما ثبت ازاءها :

$$97.99 = H_3PO_4 , 159.82 = Br_2 , 23.95 = LiOH$$

فكم عدد الغرامات اللازم اذابتها لتحضير (N) لترمن محلول تركيزه (1M) و (1) لترمن محلول تركيزه (1N) . وما العلاقة بين القياسين :

الأجابة M المولارية : 23.95 غم / لتر . 97.90 غم / لتر . 97 90 غم / لتر

N العيارية : 23.95 غم / لتر . 79.91 غم / لتر . 32.67 غم / لتر

العلاقـة

$$1MLiOH = 1NLiOH , 1MBr_2 = 2NBr_2 , 1MH_3PO_4 = 3NH_3PO_4$$

52 - كم غراماً من الكحول الأثيلي (C_2H_5OH) يمكن اذابتها في (2500) غم من الماء للحصول على محلول الكحول في الماء تركيزه 1.54 مولالاً .
(177) غم .

53 - أحسب مولالية ومولارية حامض الكبريتيك الذي كثافته النسبية (1.198) ويحتوي (27%) من كتلته (H_2SO_4) (3.78m)

54 - ما مولارية المحلول الذي يحتوي (16) غم من (CH_3OH) في 200 مل من المحلول . (2.5M)

55 - ما مولارية المحاليل الناتجة عن

أ- أذابة (18) غم من $AgNO_3$ لكل لترمن المحلول . (0.106M)

ب- اذابة (12) غم من $AlCl_3 . 6H_2O$ لكل لترمن المحلول (0.0497 M)

56 - جد فورمالية الحوامض والقواعد التالية . علما بأن النسبة المئوية مقاسة بالوزن والكثافة بـ (غم / مل) .

أ-   الامونيا : كثافتها (0.923) . ونسبتها (20.0) .
ب- هيدروكلوريك : كثافته (1.040) ونسبته (8.16) .
جـ- هيدروكسيد البوتاسيوم : كثافته (1.491) ونسبته (44.9) .
د- حامض الفوسفوريك : كثافته (1.7) ونسبته (85.6) .

57- عوير محلول لبرمنكنات البوتاسيوم مباشرة مع حامض الاوكساليك $(CO_2H)_2 . 2H_2O$ فوجد أن (23.8) سم^3 من محلول $(KMnO_4)$ تتعادل مع (276) ملغم من حامض الاوكساليك . ما هي مولارية محلول برمنكنات البوتاسيوم .

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5(CO_2H)_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 1OCO_2 + 8H2()$$

(0.0372 M)

58 - تفاعل حجما قدره (50) مل من محلول كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) مع وفر من $(BaCl_2)$. فأن كانت كتلة كبريتات الباريوم $(BaSO_4)$ المترسبة (1.756) غم . فما هي مولارية محلول (Na_2SO_4) .
(0.1505 M)

59 - ما مولارية محلول (NaOH) وعدد ملليغراماتها الموجودة في كل (1) مل يحتاج (50) مل منه لمعايرة (27.8) مل من حامض الهيدروكلوريك الذي تركيزه (0.1M)
(2.22 ملغم , 0.0556 M)

60 - وجد اثناء معايرة (HCl) بأن (22.5) مل منه تتعادل مع (25) مل من محلول (Na_2CO_3) تركيزه (0.05 M) . فما هي مولارية الحامض ؟ وما هي كمية الماء اللازم اضافتها الى (200) مل ليصبح تركيز المحلول (0.1M) ؟
(22, 0111 M مل)

61 - أذيب (80) غم من (NaOH) في لتر من الماء . ما عيارية المحلول الناتج وما عيارية المحلول فيما لو أذيب نفس الوزن في (100) مل .

(20N , 2N)

62 - ما عدد الغرامات المذابة في (250) مل من محلول كاربونات الصوديوم (Na_2CO_3) الذي عيارته (0.2N) .
(2.65 غم)

63 - ما عدد غرامات $AgNO_3$ (وزنها الجزيئي 169.9) اللازمة لتحضير (500)
مل من محلولها الذي تركيزه (0.125 M)

(10.62 غم)

64 - ما التركيز المولاري لمحلول كلوريد الصوديوم (وزنه الجزيئي 58.4) الذي نسبة وزنه الى حجمه (85٪)
(10.62)

65 - ما عدد غرامات (NaCl) التي يحتويها حجم قدره (500) مل من محلول السيلاين الاعتيادية الذي نسبة الوزن الى الحجم فيه مساوية الى (0.859 ٪) .
(4.25) غم)

66 - كم يلزم من محلول حامض تركيزه (58٪) لتعطي (150) غم من حامض الكبريتيك (H_2SO_4)
(259 غم)

67 - ما الحجوم اللازم مزجها من حامض الهيدروكلوريك التي تراكيزها (0.1M , 0.5M) لنحصل على محلول حجمه (2) لتر وتركيزه (0.2M) لحامض الهيدروكلوريك .

(0.5 لتر من 0.5M)
(1.5 لتر من 0.1M)

68 - كم هو حجم حامض الكبريتيك المركز الذي كثافته (1.84) غم سم^3 ويحتوي (98٪) من كتلته (H_2SO_4) اللازمة لتحضير :
أ - لتر من $0.5M\ H_2SO_4$ (27.2 سم^3 من الحامض المركز)
ب - لتر من $2M\ H_2SO_4$ (109.2 سم^3 من الحامض المركز)

69 - تطلب العمل في احد المختبرات توفير (18) لترا من حامض الهيدروكلوريك الذي تركيزه ($\frac{1}{50}M$) من محلوله المركز الذي كثافته (1.19) ويحتوي (38٪) من كتلته (HCL) فما هو الحجم اللازم استعماله من الحامض المركز
(29 سم^3)

70 - يؤكسد (Fe^{3+}) أيون اليود (I^-) الى (I_2) وبذلك يختزل (Fe^{3+}) الى (Fe^{2+}) . ماهي كمية اليود بالغرامات التي تتكون نتيجة لتفاعل (13.2) غم من ($FeCL_3$) على كمية وفيرة من (KI) .
(10.33) غم

71 - اذا كان وزن الكتلة المتبقية من تبخر محلول مشبع لمادة (2.6) غم فما هو التركيز المولاري لهذا المحلول المشبع أن كان وزن صيغته الجزيئية (148) ؟

(0.692 M)

72 - ماحجم حامض الكبريتيك (H_2SO_4) الذي كثافته (1.84) ويحتوي (90 ٪) من كتلته (H_2SO_4) اللازم لتحضير (100) سم^3 من حامض الكبريتيك الذي تركيزه (20 ٪) وكثافته النسبية (1.14) .

(12.7 سم^3)

73 - كم غراما من محلول (NaCl) الذي تركيزه (5.0 ٪) يلزم لاعطاء (3.2) غم من (NaCl) ؟

(64 غم)

74 - خففت (4) غرامات بالضبط من محلول حامض الكبريتيك بالماء ثم اضيفت اليه كمية وافرة من ($BaCl_2$) فكانت كتلة كبريتات الباريوم المترسبة بعد غسله وتخفيفه هي (4.08) غم . أوجد النسبة المئوية من حامض الكبريتيك (H_2SO_4) في محلول الحامض الأصلي .

(43 ٪)

75 - اذا كانت كثافة (H_2SO_4) المركز (1.84) ويحتوي (98 ٪) من كتلته (H_2SO_4) . أحسب حجم الحامض الذي يحتوي (40) غم من (H_2SO_4) النقي .

(22.2 سم^3)

76 - ماحجم الماء اللازم اضافته الى (250) مل من محلول تركيزه (1.25M) لكي يصبح (0.5 M) .

(375 مل)

77 - تعادل (25) مل من حامض الهيدروكلوريك الذي تركيزه (0.5 M) مع (21.4) مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم . فما هو تركيز الهيدروكسيد ؟

(0.584 M)

78 - استخدم محلول لهيدروكسيد الباريوم الذي تركيزه (0.05 M) لمعادلة حامضين كان أحدهما أحادي القاعدة حيث تعادل (236) ملغم منه مع (17.4) مل من القاعدة وتعادل (207.0) ملغم من الحامض

الثاني وهو ثنائي القاعدة مع (23.6) مل من القاعدة فما هي الاوزان الجزيئية للحامضين .

(الاول 136.2 غم والثاني 175.4 غم)

79 - كم سنتمترا مكعبا من (NaOH) الذي تركيزه (0.6 M) تلزم لمعايرة (30) مل من حامض الهيدروكلوريك (HCl) الذي قوته (0.4 M)

80 - ما حجم (H_2SO_4) الذي تركيزه (2.5 M) اللازم لمعايرة محلول يحتوي (2.5) غم من (NaOH) ؟ كم غراماتلزم من حامض الكبريتيك النقي لذلك ؟

(12.5 سم^3 و 3.07 غم)

81 - عوير (25) سم^3 من كبريتات الحديدوز مع (42.08) سم^3 من محلول كبريتات السيريك الذي تركيزه (0.08 M) لتمام اكسدة ملح الحديدوز . فما هي مولارية كبريتات الحديدوز ؟

(0.1347 M)

82 - ما حجم الكحول الذي تركيزه (95) بالوزن وكثافته (0.809) الذي يلزم استعماله لتحضير (150) سم^3 من كحول تركيزه (30 ٪) بالوزن وكثافته (0.957)

(56.0 سم^3)

83 - عين حامض النتريك المخفف الذي كثافته (1.11) ويحتوي على (19 ٪) من كتلته (HNO_3) الذي يمكن تحضيره بتخفيف (50) سم^3 من الحامض المركز بالماء (كثافة الحامض المركز 1.42 ويحتوي 69.8 ٪ من كتلته HNO_3) . أحسب مولارية كل من الحامض المركزوالحامض المخفف . (235 سم^3 . المولارية 3.35 M . 15.7 M والمولالية 36.7 مولالا و 3.72 مولالا)

الفصل الثالث

التأين   التوازن الكيميائي - ثابت التوازن   تأين الإلكتروليتات الضعيفة

ثابت تفكك الماء   قيم الأس الهيدروجيني والأس القاعدي

فعالية القوى الأيونية ومعامل الفعالية

– التأين في المحاليل وأنواع المركبات المتأينة –

Ionisation in Solutions and types of Ionic compounds

أثبتت نتائج التجارب في خلايا التحليل الكهربائي (Electrolysis) من الوجهتين الوصفية والكمية . وتوليد التيار الكهربائي في صنع الاعمدة الكهربائية . اضافة لاختلاف التوصيل المكافيء للتيار الكهربائي في المحاليل . وزيادة قدرة المحلول على التوصيل بزيادة تخفيفه . مقدرة نظرية أرينيس (Arrhenius) المعروفة بالنظرية الأيونية (Ionic theory) في تعليل النتائج الكمية لعملية التأين في المحاليل وقد تضمنت هذه النظرية ما يأتي : –

1 ان جزيئات المذاب (Solute) تتفكك في جميع المحاليل القابلة للتوصيل الكهربائي الى أيونات. وتسمى هذه العملية بالتأين . (Ionisation) ويتكون كل أيون من ذرة واحدة أو مجموعة من ذرات – تمثل الجزء أو الاساس القاعدي او الحامضي للمادة – تحمل شحنة كهربائية موجبة أو سالبة مساوية عدديا لتكافؤ اساسه بحيث يكون المجموع الجبري للشحنات الكهربائية في المحلول صفرا اي ان عدد الشحنات الموجبة يساوي عدد الشحنات السالبة . ومن أمثلة الأيونات ما يلي : –

أ– أيونات أحادية الشحنة والتكافؤ مثل :

Cl^- . OH^- . NO_3^- . ClO_3^- . COO^-

H^+ . Na^+ . K^+ . Ag^+ . NH_4^+ .

ب– أيونات ثنائية الشحنة والتكافؤ مثل :

$SO_4^=$. $CrO_4^=$. $MnO_4^=$. $Cr_2O_7^=$.

Cu^{++} . Ca^{++} . Ni^{++} . Ba^{++} .

جـ– أيونات ثلاثية الشحنة والتكافؤ مثل :

$PO_3^{\equiv}$. PO_4 . $[Fe(CN)_6]^{\equiv}$

Al^{+++} . Fe^{+++} . Cr^{+++}

2 – أن الأيونات توجد فعلا كوحدات مستقلة في المحاليل الموصلة للتيار الكهربائي ولا يتوقف تكونها على مرور التيار الكهربائي الذي أن مر فيعمل على توجيه الأيونات الموجبة الشحنة الى القطب السالب والأيونات السالبة الى القطب الموجب حيث تفقد الأيونات عندهما شحناتها وتصبح ذرات أما غازية أو صلبة تترسب أو تتجمع متعادلة على الاقطاب أو تتفاعل مع الماء

3 - أن التأين في المحلول هو تفاعل عكوس (Reversible) مستمر بين جزيئات المادة المذابة والأيونات المتكونة (يمثل التفاعل العكوس عادة باستخـــدام سهمين في اتجاهين متضادين) مثل :

$$mA + nB \rightleftarrows OC + pD$$

كما ان التاين في الغالب هو تفاعل جزئي Partial Reaction ولهذا فان درجة التاين تختلف بـ :

أ - اختلاف المادة المذابة : تزداد درجة تأين المركب كلما ازدادت صفته الأيونية وتركيبه الأيوني . فالأملاح والقواعد والحوامض المعدنية تقرب في تأينها من درجة (100) ولذلك يعبرعن تأينها في المحلول باتجاه واحـــد :

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$
$$HCl \rightarrow H^{+} + Cl^{-}$$
$$NaOH \rightarrow Na^{+} + OH^{-}$$

ب - تخفيف المحلول . اذ تزداد درجة التأين كلما قل تركيزه أي كلما ازداد تخفيفه .

جـ - ارتفاع درجة حرارة المحلول . فبأرتفاعها تزداد درجة تأينه . ومن أبسط الامثلة على تأثير درجة الحرارة تأين ملح الطعام عند اذابته في الماء كالاتـــي : -

$$NaCl \rightleftarrows NaCl \rightleftarrows Na^{+} + Cl^{-}$$

جزيئات غيرمذابة في المحلـول. — جزيئات مذابة في المحلول

حيث يزداد التفاعل بأتجاه السهمين العلويين بالتسخين وبزيادة تخفيف المحلول بالماء .

ولا يجب ان يغرب عن البال في هذا المجال . بأن الايونات المتكونة في المحلول لاتكون رموزها هي التي ثبتت في التفاعل السابق وأنما هي أيونات مائية (Hydrated Ions) يعبر عنها بالرموز $Na^{+}(xH_2O)$, $Cl^{-}(yH_2O)$ كما سبق وشرح وما جاءت في هذا التفاعل دون الاشارة لكمية الماء التي يحيطها الا لغرض التبسيط وهو ما سيتم الالتزام به لاحقاً . ولان غالبية التفاعلات في التحليل الكيميائي - الوصفي منه والكمي - تشمل محاليل مائية لمواد كيميائية فأن قابلية توصيل هذه المحاليل للتيـــار الكهربائي واعتماد ذلك على طبيعة المادة المذابة يقسم هذه المحاليل والسوائل الـى : -

أ- محاليل أوسوائل موصلة للتيار الكهربائي كالزئبق والمحاليل المائية للحوامض المعدنية وهيدروكسيدات الفلزات الخفيفة واملاح هذه الحوامض والهيدروكسيدات وتعرف المادة المذابة التي يكون محلولها موصلاً للتيار الكهربائي بالالكتروليـــــت (Electrolyte)

ب- سوائل غير موصلة للتيار الكهربائي كالبنزين والكحول والكليسيرين والمحاليل المائية لهما وأنواع السكر والحوامض العضوية (تكون محاليل الأملاح الفلزية لهذه الحوامض موصلة نوعاً ما للتيار الكهربائي) وتدعى المادة المذابة التي لايكــون محلولها موصل للتيار الكهربائي بأسم المواد اللاالكتروليتية اوغير الالكتروليتيــة . non - electrolyte

تصنف المواد الالكتروليتية بشكل عام الى الاصناف التالية

اولا : - الحوامض (Acids)

يعرف الحامض تقليدياً . بأنه المحلول الناتج عن اذابة HF . HCl . HI . HBr أو تفاعل الأكاسيد اللافلزية مع الماء .

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$
$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

ويغير هذا المحلول لون ورقة عباد الشمس الازرق الى الأحمر ويتفاعل مع بعض الفلزات محرراً الهيدروجين ومع الكاربونات محرراً (CO_2) ويتفاعل مع القواعــد منتجاً ملحاً وماء

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$
$$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$
$$NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

عرف أرينوس الحامض بأنه أية مادة يزيد محلولها المائي في تركيز أيون الهيدروكسونيوم (H_3O^+) للماء الذي يحتويه وبمعنى أخر يكون الحامض في الماء أيون الهيدروكسونيوم ويمثل تأين كلوريد الهيدروجين في الماء بأعتباره تفاعلاً يحصل بينه وبين جزيئات الماء كما يلي : -

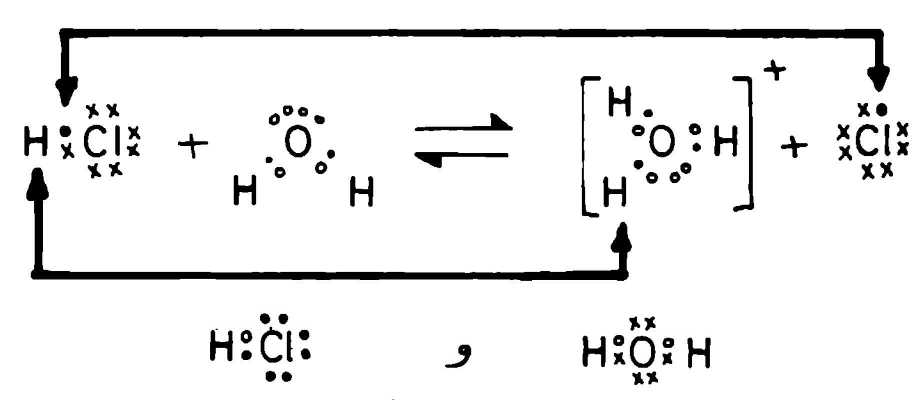
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

وبالصيغة الالكترونية يمكن ان نعبر عن التفاعل السابق بالتالي : -

$$H\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{\overset{\circ}{}:Cl:}} + H\overset{\bullet\bullet}{\,\dot{\circ}O\dot{\circ}\,}H \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} H \\ \dot{\circ}O\dot{\circ} \\ H \quad H \end{matrix}\right]^{+} + \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{\times Cl \times}}$$

$\overset{\times}{O}$ و $\dot{Cl}$ و H°

وبأستطاعتنا توضيح أنفصال أيون الهيدروجين من جزيئة (HCl) كمثال للتفاعلات الاخرى المشابهة في تكوين أيون الهيدروكسونيوم تخطيطيا بالاتي : -



$H\!:\!\ddot{\underset{\bullet\bullet}{Cl}}\!:$ و $H\!:\!\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{O}}\!:\!H$

وعليه فان الحامض احادي القاعدة (HA) يتأين في المحلول المائي وفقا للمعادلة العامة : -

$$HA + HOH \rightleftharpoons H_3O^- + A^-$$

التي تنطبق عليها التفاعلات التالية على سبيل المثال : -

$$HOH + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + OH$$

ايون
هيدروكسونيوم الماء

$$HBr + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + Br^-$$

هيدروكسونيوم
الحامض

$$HNO_3 + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

هيدروكسونيوم
الحامض

وهكذا فان صفات المادة الحامضية المميزة لها مرجعها في الواقع صفات أيـــون الهيدروكسونيوم وليس صفات الهيئة المستقلة لايون الهيدروجين (H^+)

على ان التعريف الحديث للحامض (من قبل برونشتد - لوري) ينص بأنه أيـة مادة تمنح بروتوناً لمادة اخرى كما في التفاعلات الاتية : -

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

حامض قاعدة

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

حامض قاعدة

$$HCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

حامض قاعدة

في جميع الحالات السابقة منحت جزيئـة (HCl) بروتوناً للمادة الاخـرى (القاعدة) التي قبلته وبهذا فأن (HCl) سلك مسلك الحامض وفقاً للتعـريـف ومن حيث المبدأ فان أية جزيئة او أيون يحتوي على ذرة او ذرات هيدروجين مرتبطة بالأساس اللاعضوي بآصرة تساهمية يسلك سلوك الحامضي . فأيون الامونيوم (NH_4^+) على سبيل المثال قادر على منح بروتون مكونا جزيئة الأمونيا (NH_3) عند تفاعله مع المـاء .

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

حامض قاعدة

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

حامض قاعدة

وعلى نفس المبدأ فأن الأيون المائي للخارصين $Zn(H_2O)_4^{++}$ يسلك سلوك الحامض في تفاعلاته التالية : -

$$Zn(H_2O)_4^{++} + H_2O \rightleftharpoons Zn(H_2O)_3^+(OH)^+ + H_3O^+$$

حامض قاعدة

$$Zn(H_2O)_4^{++} + OH^- \rightleftharpoons Zn(H_2O)_3(OH)^+ + H_3O^+$$

حامض قاعدة

ويتبين من تعريف برونشتد بأن أية مادة من الممكن أن تسلك في تفاعل ما سلوكاً حامضياً في حين تسلك في تفاعل آخر كما لوكانت قاعدة . ومن أمثلة هذه المواد الماء الذي تمنح جزيئته في التفاعلات الآتية بروتوناً لجزيئات NH_3 أو H_2O أو CN^- ولذلك فهي حامض . في نفس الوقت الذي تتقبل فيه جزيئة الماء بروتوناً من جزيئات

$Zn(H_2O)_4^{++}$. NH_4^+ . HCl وبذلك تعتبر قاعدة أما المواد التي منحت البروتون فتسلك سلوك الحامض .

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$
$$H_2O + CN^- \rightleftharpoons HCN + OH^-$$
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$
$$Zn(H_2O)_4^{++} + H_2O \rightleftharpoons Zn(H_2O)_3(OH)^+ + H_3O^+$$

حامض　　　قاعدة

هناك العديد من المواد التي تسلك مسلك الماء في تفاعلاته كحامض أو قاعدة . فأيون HCO_3^- من الممكن أن يمنح بروتونا ويكون $CO_3^=$ أو يكتسب بروتوناً مكونا H_2CO_3

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^= + H_3O^+$$

حامض　　قاعدة

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

قاعدة　　حامض

وهكذا فمن وجهة نظر برونشتد ان أي تأين لحامض أنما هو تفاعل عكوس ويتضمن حامضين وقاعدتين . ففي تفاعل حامض الخليك والماء :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO$$

يقوم حامض الخليك بمنح الماء بروتونا فهو حامض في سلوكه في الوقت الـــذي اكتسبت جزيئة الماء هذا البروتون فهي قاعدة على أن أيون الهيدروكسونيوم H_3O^+ في الاتجاه الثاني من التفاعل منح أيون الخلات CH_3COO^- بروتونا فهو حامض وأيون الخلات قاعدة . ويفهم من هذا بأن المركبات الأيونية والمتعادلة عندما تفقـد بروتونا تكون قاعدة . وأن حصلت القاعدة على بروتون فأنها تكون حامض وفقـــا للمعادلة التاليـــة : —

$$HA \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} A$$

حامض　　　قاعدة

التي تتفق وتفاعل حامض الخليك والماء أضافة لمركبات اخرى مثـــل : —

$$HCl \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} Cl^-$$

حامض　　　قاعدة

وبطريقة مشابهة يمكن . كما أشير اليه سابقا . أن تتقبل جزيئة الماء بروتونا لغرض تكوين أيون الهيدروكسونيوم فهي قاعدة . ويفقد أيون الهيدروكسونيوم بروتونا ليعيـــد تكوين الماء فهو حامض .

$$H_2O \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} H_3O^+$$

قاعدة   حامض

أن زوج المواد وافرادها المتكونة من (أيون الهيدروكسونيوم والماء.حامـــــــض الهيدروكلوريك وأيون الكلوريد . حامض الخليك وأيون الخلات) أي واحد بقبولها أو منحها للبروتون تسمى زوجا مرادفا من حامض وقاعدة Conjugated acid and base pairs يمثلها بصورة عامة التوازن :

$$B \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} HB^+$$

الحامض المرادف   القاعدة المرادفة

فأيون الخلات هو القاعدة المرادفة لحامض الخليك وحامض الهيدروكلوريك هو الحامض المرادف لقاعدته أيون الكلوريد . واذا ما اشير لحامض الخليك كحامض أول فان قاعدته المرادفة ستكون القاعدة الاولى . وأن سمي الماء بالقاعدة الثانية فأن حامضية أيون الهيدروكسونيوم سيكون الحامض الثاني . وتستخدم هذه التسمية في جميــع عمليات تأين الحوامض ومنها : -

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2O$$

قاعدة (1) حامض (2) قاعدة (2) حامض (1)

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

قاعدة (1) حامض (2) قاعدة (2) حامض (1)

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^=$$

قاعدة (1) حامض (2) قاعدة (2) حامض (1)

$$NH_4^+ + NH_2^- \rightleftharpoons NH_3 + NH_3$$

قاعدة (1) حامض (2) قاعدة (2) حامض

تقاس قوة الحامض بدرجة تفككه وتزداد بزيادة تأينه وأعطاءه تركيزاً أكثر لأيون الهيدروكسونيوم . ولا يؤدي تبسيط المعادلات في التعبير عن أيون الهيدروكسونيوم بأيونات الهيدروجين بشكلها الاعتيادي (H^+) أي سبب لخطأ في النتائج .

وقياساً لدرجة تأين الحوامض من الممكن تقسيمها الى : -

أ- الحوامض القوية Strong Acids : - وهي الحوامض التي تتأين بدرجة عالية جدا مثل :

HCl . HNO_3 . H_2SO_4

ب- الحوامض الضعيفة Weak Acids : - وهي الحوامض التي يكون تأينها جزئياً (درجة تأينها واطئة) مثل :

CH_3COOH . HCN . H_2S . H_2CO_3

اذ يتأين $0.1M\ CH_3COOH$ مثلاً بنسبة 1.34 في (20) مْ تاركاً 98.66 منه غير متأين .

تتأين الحوامض بخطوات اعتماداً على عدد ذرات الهيدروجين التي تحتويها فالحوامض الاحادية القاعدة (تعرف قاعدية الحامض بأنها عدد ذرات هيدروجين الحامض القابلة للابدال أو الاحلال) تتأين بخطوة واحدة .

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

وتتأين الحوامض الثنائية القاعدة بخطوتين مثل : -

$$H_2SO_4 \rightarrow HSO_4 + H^+$$
$$HSO_4^- \rightarrow SO_4^= + H^+$$
$$H_2SO_4 \rightarrow SO_4^= + 2H^+$$

فتأينها النهائي يتمثل بـ......

أما الحوامض ثلاثية القاعدة فتتأين بثلاث خطوات :

$$H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4 + H^+$$
$$H_2PO_4 \rightarrow HPO_4^= + H^+$$
$$HPO_4^= \rightarrow PO_4^{\equiv} + H^+$$
$$H_3PO_4 \rightarrow PO_4^{\equiv} + 3H^+$$

ويتمثل تأينها النهائي بـ

ثانيا : – القواعد (Bases)

عرفت القاعدة تقليدياً بأنها المحلول الناتج من اذابة الهيدروكسيدات أو أكاسيد الفلزات او الامونيا فى الماء .

يتصف المحلول الناتج عن ذلك بكونه لاذع حارق يغير لون ورق عباد الشمس الاحمر الى الازرق ويتفاعل مع الحامض مكوناً الملح والماء :

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$

$KOH + H_2O \rightarrow KOH$

صلب

$NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$

ثم عرفت القاعدة بأنها أية مادة ناتجة عن أتحاد ايون الهيدروكسيد (OH^-) مع فلز أو أنها أي مركب عند تأينه في الماء يعطي أيون الهيدروكسيد وعلى هذا فان صفة القاعدية للمادةأو محلولها يعود أصلاً الى تكوينها لأيون الهيدروكسيد (OH^-) في المحلول عند تأينها .

تعرف القاعدة حديثاً وفقاً لنظرية برونشتد – لوري بأنها أية مادة تتقبل بروتونا من أية مادة أخرى . وقد أظهرت الامثلة التي اوردت عند تعريف الحامض . هذا السلوك للقاعدة ولهذا لامبرر لتكراره حيث يمكن الرجوع اليه .

واعتماداعلى درجة تأين القاعدة من الممكن تقسيمها الى : –

أ– القواعد القوية (Strong bases) :– وهي القواعد التي تتأين بدرجة عالية جداً مثل :

$KOH , NaOH , Ca(OH)_2$.

ب– القواعد الضعيفة (Weak bases) :– وهي القواعد التي تتأين بدرجة واطئة مثل :

$NH_3 , (CH_3)_2NH_2 , C_6H_5NH_2$

أن معظم الهيدروكسيدات الفلزية التي يكون ذوبانها قليلاً في الماء توصف ضمن القواعد الضعيفة لكونها لاتعط تركيزاً عالياً لأيون الهيدروكسيد (OH^-) بسبب ذوبانها القليل . في حين تعتبر الهيدروكسيدات الفلزية السريعة الذوبان بالماء مثل NaOH و KOH وغيرها قواعد قوية بسبب تركيز أيون الهيدروكسيد العالي الناتج من تأينها .

ثالثاً : الامــــلاح (Salts) :

الأملاح كما أثبتت الدراسات مكونة من ذرات أو مجاميع ذرية مشحونة كهربائيــاً (الأيونات) منتظمة ضمن هيكل شبكي بلوري (Crystal lattice) يحتــوي أيونات متعاكسة الشحنة . وبذوبان الملح في الماء فأن القوى الأيونية الرابطة لها تضعف . وتتفكك البلورات مكونة أيونات مائية حرة الحركة ولهذا يكون محلولها موصلاً للتيــار الـكهربائي . ولاتعط الأملاح الأعتيادية كملح الطعام أيونات الهيدروجين (H^+) كما يظهــر مــن المعادلــة :

$$NaCl + (x + y) H_2O \rightarrow Cl^- (x.H_2O) + Na^+ (yH_2O)$$

غير أن الأملاح الحامضية (Acid salt) تكون ايونات الهيدروجين عند تأينها

مــثل

$$NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + PO_4^-$$

$$NaHSO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + SO_4^=$$

والأملاح أما أن تكون عالية التأين مثل :

$NaCl, KNO_3, Na_2SO_4, CH_3COONH_4,$ ......

أو أن تكون واطئة التأين مثل :

$HgCl_2 , CdCl_2 . Cd(CN)_2$ ....

يمكن تلخيص ماسبق الحديث عنه بأن قوة الحامض تقاس بدرجة ميله لفقــد بروتون . فيما تقاس قوة القاعدة بميلها لتقبل البروتون . وفي هذا الامر تتباين المركبات في قوة حموضتها أو قاعديتها . فالحامض القوي هو الذي يميل بشدة لأن يهب بروتوناً والقاعدة القوية هي التي تميل بشدة لتقبل البروتون وضمن مدى الحامض أو القاعــدة الأقوى والحامض أو القاعدة الضعيفة تتسلسل المركبات الاخرى متدرجة في قوة صفاتها الحامضية أو القاعدية . ولاتكتفي بعض الحوامض مثل البروكلوريك والهيدروكلوريــك والنيتريك بصفاتها الحامضية القوية وأنما تتعداها الى قابلية محاليلها للتوصيل الـكهربائي شبيهاً لـكثير من المركبات الأيونية وكلا منها يعتبر تام التأين في المحلول المائي مما يدل على استعداد لفقد بروتوناته . وتعتبر بذلك حوامض قوية جداً . أما الحوامض غير التامــة التأين كحامض الخليك والهيدروسيانيك فلمحاليلها قابلية ضعيفة للتوصيل الـكهربائي أي أنها ذات قابلية ضعيفة لفقد بروتوناتها . فهي لذلك حوامض ضعيفة نسبياً . وبيــن الحوامض القوية والضعيفة نسبياً كما أوضح تتد رج الحوامض الاخرى في قوتها وفي دراسة القوى النسبية للحوامض والقواعد تتبين دقة بديهة برونشتد التي ترى أنه كلما كان الحامض قوياً فأن قاعدته المرادفة تكون ضعيفة وكلما كانت القاعدة قوية كان الحامض المرادف لها

ضعيفاً . ومن هنا فأن كلوريد الهيدروجين حامض قوي في حين أن قاعدته المرادفة (Cl^-) ضعيفة جداً . أما حامض (CH_4) الذي هو أضعف الحوامض فأن قاعدته المرادفة (CH_3) هي أقوى القواعد . وهكذا تسلسل الحوامض من أقواها الى أضعفها كما بالامكان مقارنة القوى النسبية للحوامض مع القواعد المرادفة لها مرتبة في الجدول التالي (12) .

	الحامض المرادف (Conjugated Acid)	القاعدة المرادفة (Conjugated Base)	
أقوى الحوامض	$HClO_4$	ClO_4^-	أضعف القواعد
↓	H_2SO_4	HSO_4^-	↓
	HNO_3	NO_3^-	
	H_3O	H_2O	
	HSO_4	SO_4^-	
ضعف قوة الحامض المرادف	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	ازدياد قوة القاعدة المرادفة
	CH_2COOH	CH_3COO^-	
	$Al_2(H_2O_6)^{3+}$	$Al(H_2O)_5OH^{2+}$	
	H_2CO_3	HCO_3^-	
	H_2S	HS^-	
	NH_4^+	NH_3	
	HCN	CN^-	
	HCO_3^-	$CO_3^=$	
	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	
	H_2O	OH^-	
	C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$	
	NH_3	NH_2^-	
↓	CH_3NH_2	CH_3NH^-	↓
	H_2^-	H^-	
أضعف الحوامض	CH_4	CH_3^-	أقوى القواعد

الجدول (12)

– التفاعلات الـكيميائية (Chemical Reactions)

تفاعل المواد والمركبات مع بعضها في الظروف التي تسهل هذا التفاعل لينتج عن ذلك مركبات ومواد اخرى . وتسمى المواد الداخلة في التفاعل بالمواد المتفاعلة (Reactants) وتدعى المواد الناتجة عنه نواتج التفاعل (Products) وتتم عملية التفاعل وتكوين النواتج وفقاً لمكافئاتها الوزنية : ويعبر عن التفاعل الكيميائي بالمعادلة الكيميائية التي هي وصفاً مختصراً له .

واعتماداً على الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة منه . يمكن أن تقسم هـــذه التفاعلات كما يلي :

1_ التفاعلات المتجانسة (Homogenous Reactions) :

وهي تفاعلات تتضمن مواد متفاعلة ونواتج تفاعل في نفس الحالة الفيزيائية كـأن تكون غازية أو سائلة أو صلبة مثل :

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

غاز غاز غاز

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

سائل سائل سائل سائل

– التفاعلات غير المتجانسة (Hetrogenous Reactions)

وتتضمن مواد ناتجة أو متفاعلة في حالات المادة المختلفة الصلبة أو السائلة أو الغازية مثل :

$$XeF_4 + 4KI \rightleftharpoons Xe + 4KF + 2I_2$$

صلب سائل غاز سائل صلب

وتستعمل عادة الرموز التالية للأشارة الى حالة كل مادة من المواد المشتركة في التفاعل والناتجة منه فالرمز (S) يدل على أن المادة صلبة(Solid) والرمز(aq) يدل على كونها مذابة بالماء (aqueous) والرمز(g) يدل على كونها في الحالة الغازية(Gas) ويعبر عن التفاعل السابق بالرموز المستعملة :

$$XeF_{4(s)} + 4KI_{(aq)} \rightleftharpoons Xe_{(g)} + 4KF_{(aq)} + 2I_{2(s)}$$

والملاحظ أن هذه الرموز الدالة على تلك الحالات تحذف من معادلة التفاعل اذا ماكانت حالات المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل معروفة . ولأن فلوريد البوتاسيوم (KF) ويوديد البوتاسيوم (KI) يوجدان بشكل أيونات في محلولهما المائي (وفي هذا الشأن تشابههما كافة المركبات في محاليلها المائية) لهذا يمكن كتابة معادلة التفاعل السابق كمايلي :

$$XeF_{4(s)} + 4I^-_{(aq)} + 4K^-_{(aq)} \rightleftharpoons Xe_{(s)} + 4F^-_{(aq)} + 4K^+_{(aq)} + 2I_{2(s)}$$

ولأن أيونات البوتاسيوم تظهر على طرفي المعادلة لذلك يمكن حذفها واعادة كتابة المعادلة بالشكل المبسط التالي :

$$XeF_{4(s)} + 4I_{(aq)} \rightleftharpoons Xe_{(g)} + 4F_{(aq)} + 2I_{2(s)}$$

وتسمى المعادلة السابقة معادلة أيونية (Ionic Equation) وتدل على أن جزيئة واحدة من (XeF_4) تتفاعل مع اربعة أيونات يوديد لتعطي ذرة زينون واحدة وأربعة أيونات فلوريد وجزيئتين يود . تبسيطاً وتسهيلاً في التعبير عن التفاعلات المختلفة يكثر استعمال المعادلات الأيونية وفقاً لما تتطلبه الحاجة لذلك .

ومن التفاعلات الكيميائية مايتم بأتجاه واحد عند توفر الشروط اللازمة لذلك . لتمام تحول اوزان تتكافأ من مواده المتفاعلة مع اوزان تكافؤها من المواد الناتجة من التفاعل (المواد النهائية Final Products) كما في تفاعل محلولي كلوريد الصوديوم ونترات الفضة حيث يترسب كل مايمكن من كلوريد الفضة مباشرة وبسرعة فائقة بتخلص المحلول من كل مايحتويه من أيونات الفضة وأيونات الكلور أو أيونات العنصرين جميعها .

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

او

$$Ag^+ + NO^-_3 + Na^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + Na^+ + NO^-_3$$

غير أن هناك تفاعلات أخرى تسير ببطء نسبي عكس ماعليه الحال في تكوين كلوريد الفضة اذ يجري التفاعل في الأتجاهين المتضادين . أي أن المواد الناتجة من التفاعل تعود لتتفاعل مع بعضها بسبب القوى النسبية للحوامض والقواعد المرادفة في التفاعل لتنتج المواد المتفاعلة . وتعرف هذه بالتفاعلات المعكوسة (Reversible Reactions) الممثلة بسهمين في اتجاهين متضادين مثل

$$CH_3COOH + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

وهو تفاعل يمكن ان ينظر اليه كنتيجة للتنافس بين قاعدتين احداهما في المثال الذي ذكر جزيئة الماء والثانية أيونات الخلات للأستحواذ على البروتون . ولما كان أيون

الخلات أقوى قاعدية من جزيئة الماء فان التفاعل بأتجاه الشمال يتم بدرجة أعلى مما يتم الى اليمين تبعاً للقوى النسبية لهذه القواعد .

ويفرض ان سرعة التفاعل نحو اليمين (S_1) وسرعة المضادة نحو اليسار (S_2) فأن التفاعل المعكوس يبلغ حالة التوازن (Equllibrium State) حين تتساوى سرعتا (S_1) و (S_2)

وعادة يعبر عن سرعة أي تفاعل كيميائي بمقدار المادة المتفاعلة (أو مقدار الناتج المتكون) في وحدة الزمن والشائع استعماله في هذا القياس عدد المولات في وحدة الزمن . وتتوقف سرعة التفاعل الكيميائي على عاملين أولهما عدد الاصطدامات التي تحدث بين جزيئات المادة او المادة المتفاعلة . وثانيهما طاقة التنشيط وبالتالي سرعة التفاعل ودرجة الحرارة حيث تزداد بازديادها بفعل أن زيادتها تسبب زيادة في عدد الجزيئات الفعالة . كما تسبب أضافة العوامل المساعدة أو زيادة تركيز مادة ما في زيادة سرعة التفاعل بأعتبار ان مثل هذه الزيادة تزيد من أحتمال أصطدام جزيئات المواد المتفاعلة مع بعضها .

– قانون فعل الكتلة (Law of Mass Action)

تبين تجريبياً بأن عملية تحول المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة من التفاعل لاتصل الى نهايتها في أحيان كثيرة مهما كانت المدة الزمنية المطلوبة لاكتماله وقد عبر العالمان واج وكولديرك عن تأثيركتل المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل بقانونهما المعروف بقانون فعل الكتلة (Law of Mass Action) الذي ينص على أن سرعة التفاعل الكيميائي في أتجاه معين تتناسب طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة . ويعبر عن التركيز

بـ $\frac{\text{المول}}{\text{اللتر}} = \left(\frac{\frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزنها الجزيئي}}}{\text{اللتر}} \right)$ ويدلل على هذا التركيز للمادة المعنية

في حالة التوازن بالعلامة [ ] .

فلو أفترض ان تفاعلت المادتين المعروفتين التركيز A و B و أنتجت بتفاعل عكسي النواتج C وD لامكن التعبير عن ذلك بالمعادلة : –

$$A + B \underset{S_2}{\overset{S_1}{\rightleftharpoons}} C + D \qquad \dots (1)$$

ويلاحظ ان سرعة التفاعل S_1 عند أبتدائه اكبر بكثير من سرعة التفاعل S_2 ومع مرور الزمن وتناقص تركيز A و B وزيادة تركيز C وD فأن S_2 تبدأ بالزيادة وتنخفض

الى أن يتساويا وعندها يبلغ التفاعل حالة التوازن . ومن الواضح فأن أي تغيير يطرأ على تركيز أي من المواد الاربع المنوه عنها فيسبب اختلالا فيها يؤدي الى تغيير تراكيز المواد الاخرى وعندها يسير التفاعل نحو حالة جديدة من التوازن . وهكذا فان سرعة التفاعل نحو اليمين (يسمى التفاعل الطردي) تتناقص مع ازدياد سرعة التفاعل العكوس بمرور الوقت وتبقى السرعة ثابتة في الاتجاهين عند بلوغ حالة التوازن .

عند تفاعل المادتان المعروفتا التركيز A و B فان تفاعلهما يعبر عنه بالمعادلة : -

$$A + B \rightarrow$$ نـواتج التفاعـل

و بفرض أن m من جزيئات أو أيونات A قد تفاعلت مع n من جزيئات أو أيونات B فأن :

نواتج التفاعل $mA + nB \rightarrow$

وعندها يعبر رياضياً عن سرعة التفاعل الطردي (S_1) (للمواد الداخلة في التفاعل) للتفاعل السابق كالآتي :

$$S_1 = K_1 \times [A]^m \times [B]^n$$

(حيث تمثل K ثابت السرعة الذي يشمل جميع العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل عـدا التركيز).

وبفرض أن نواتج التفاعل كانت (X) من جزيئات أو أيونات المادة (C) و(Y) من جزيئات أو أيونات المادة (D) . فأن سرعة التفاعل العكوس (S_2) ستساوي رياضياً ما يلي :

$$S_2 = K_2 \times [C]^x \times [D]^y$$

ويمكن التعبير عن التفاعل (1) بما يلي :

$$mA + nB \rightleftharpoons xC + yD$$

وعندما يصل التفاعل الى حالة التوازن . تتساوى عندئذ سرعتا التفاعلين الطردي والعكوس ($S_1 = S_2$) وعندئذ تكون

$$K_1 [A]^m [B]^n = K_2 [C]^x [D]^y$$

ولأن (K_1) و (K_2) مقداران ثابتان فأن حاصل قسمتهما سيكون مقدار ثابـت ورمزه (K_e) أو مايسمى بـ ثابت التوازن : Equilibrium Constant

$$\therefore \frac{[C]^x [D]^y}{[A]^m [B]^n} = \frac{K_1}{K_2} = K_e \qquad \ldots (2)$$

وتبقى قيمة (K_e) ثابتة طالما بقيت ظروف التفاعل ثابتة . وإذا تغيرتركيز أية مادة من مواد التفاعل فان تراكيز المواد الاخرى ستتغير بالشكل الذي تبقى فيه لـ (K_e) نفس القيمة . وكما تبين فان التراكيز بين الاقواس في المعادلة رقم (2) تعبر عن التركيز المولي فأن ثابت التوازن (K_e) عبر عنه بالاتفاق كناتج قسمة التراكيز المولية للمواد الناتجة من التفاعل على التراكيز المولية للمواد المتفاعلة . وبسبب تغير القيمة العددية لثابت التوازن (K_e) بتغير درجات حرارة التفاعل . لذلك يصبح من الضروري أن يشار تحديدا لدرجة الحرارة التي قيست عندها (K_e)

يمكن صياغة التعبير الرياضي السابق ذكره في (2) والذي يطلق عليه في بعض الاحيان بقانون التوازن الكيميائي (Law of Chemical Equilibrium)
بأن أي تفاعل كيميائي عكسي بدرجة حرارية ثابتة وفي حالة توازن يكون فيه ناتج قسمة حاصل ضرب التراكيز المولية للمواد الناتجة من التفاعل الى ناتج ضرب التراكيز المولية للمواد المتفاعلة . مرفوعة كل منها الى الاس (القوة) المساوي لعدد الجزيئات أو الأيونات الذي تحدده المعادلة المتوازنه للتفاعل . يساوي عددا ثابت .

ولايضاح تطبيق القانون (2) لايجاد ثابت توازن تفكك حامض الخليك المعبر عنه في التفاعل

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

حيث أن :

$$K_e = \frac{[\text{نواتج التفاعل}]}{[\text{المواد المتفاعلة}]}$$

$$\therefore K_e = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

وعلى غرار ذلك فأن ثابت توازن تفاعل يوديد الهيدروجين يحسب كما يلي :

أ- تكتب معادلة التفاعل متوازنة :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

ب- تطبق العلاقة (2) لحساب (K_e) للتفاعل :

$$\therefore K_e = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

كما أن ثابت توازن التفاعل :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

يحسب كالآتي :

$$K_e = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

مثال (1)

يتفكك أيون ثلاثي اليوديد (I_3^-) في محلول مائي الى اليود (I_2) وأيـــون اليوديد (I^-) كما في التفاعل التالي :

$$I^-_{3(aq)} \rightleftharpoons I_{2(aq)} + I^-_{(aq)}$$

أ – في احدى حالات التوازن وجد بأن تركيز (I_3^-) ، (I_2) ، (I^-) .
هي كما يلي على التوالي (0.0067M) ، (0.001M) ، (0.01M) .
جد ثابت توازن التفاعل .

ب – في حالة توازن ثانية للتفاعل وبنفس الدرجة الحرارية وجد بأن تركيز (I_2) و (I^-) كانت على التوالي (0.001M – ، 0.01M) احسب تركيـــز (I_3^-) .

الحل :

أ – بتطبيق العلاقة :

$$K_c = \frac{[C]^x [D]^y}{[A]^m [B]^n}$$

وبالتعويض ينتج أن :

$$K_c = \frac{0.001 \times 0.01}{0.0067}$$
$$= 0.0015$$

ب – بما أن درجة الحرارة ثابتة في الحالتين . عليه فأن ثابت توازن التفاعل (K_c) يبقى ثابتاً = 0.0015 كما تم حسابه في (أ) وبتطبيق القانون :

وبالتعويض ينتج أن :

$$K_c = \frac{[I_2][I^-]}{[I_3^-]}$$

$$0.0015 = \frac{0.001 \times 0.20}{[I_3^-]}$$

$$\therefore [I_3^-] = \frac{0.001 \times 0.20}{0.0015}$$

$$= 0.13M$$

والملاحظ أن ثابت التوازن لتفاعل يمثل عددا مجردا خاليا من الوحدات عندمـــا تكون الاوزان الجزيئية ثابتة على طرفي المعادلة كما في المثال السابق لتفكك أيون اليوديد اوحامض الخليك أوتكوين يوديد الهيدروجين . أما في التفاعلات الأخرى التي لاتتساوى الأوزان الجزيئية في طرفي المعادلة فأن ثابت توازنها يقاس بوحدات المول لكل لتركمـــا يظهر في بعـــض الأمثلـــة .

مثـــال (2) :

اذا كان ثابت توازن التفاعل $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$ بدرجة حرارة (2000) مطلقة في الحالة الغازية يساوي (4.4) . ماهي التراكيز النهائية لهذه المواد في اناء حجمه عشرة التار يحتوي ابتداء على (1.5) مول هيدروجين (1.5) مـــول ثنائي اوكسيد الكاربون بنفس الدرجة الحرارية المطلقة .

الحل :

أ – نظراً لأستعمال اناء سعته أو حجمه عشر التار . لذلك يجب ايجاد التركيز الأبتدائي لكل من الهيدروجين وثنائي أوكسيد الكاربون

التركيز الأبتدائـي للهيدروجيـــن $= \frac{1.5}{10} = 0.15$ مول لكل لتـر

والتركيز الأبتدائي لثنائي اوكسيد الكاربون $= \frac{1.5}{10} = 0.15$ مول لكل لتر

ب – تكتب معادلة التفاعل المتوازنة :

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$$

جـ – يفرض أن مايتكون من (H_2O) و (CO) في حالة التوازن يساوي (x) من المولات وأن مايتبقى يمثل تركيز كل من (CO_2) و (H_2) أي أن تركيز كلا منهما يساوي (0.15 – x) .

د – بالتعويض عن تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل بقيم تراكيزها الأبتدائية وفي حالة التوازن يتم التوصل للتالي :

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$$

	H_2	CO_2	H_2O	CO
التركيز الأبتدائي	0.15	0.15	0	0
التركيز في حالة التوازن	0.15 x	0.15 –x	x	x

هـ – بتطبيق قانون فعل الكتلة والتعويض يستحصل على

$$K_c = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]}$$

$$4.4 = \frac{x.x}{(0.15 - x)(0.15 - x)}$$

ومنه يظهر بأن : $3.4\,x^2 - 133\,x + 0.099 = 0$

وبحل هذه المعادلة بطريقة الدستور فأن :

$x = 0.102$ مول

وبذلك فأن تركيز الماء = 0.102 مول

= CO = 0.102 مول

و = CO_2 = 0.15 − 0.102 = 0.048 مول

= H_2 = 0.15 − 0.102 = 0.048 مول

مثال (3) :

اذا كانت قيمة ثابت التوازن بدرجة حرارة (1000) مطلقة هي (0.329) للتفاعـــل :

$$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$$

فما هو التركيز الذي سيكون عليه غاز الكلور في حالة التوازن من أجل أن يكون نصف ذرات الكاربون بشكل $COCl_2$

الحـــــل :

أ – يتوفر شرط المثال عن التركيز الذي يتخذه غاز الكلور لأجل أن يكون نصف ذرات الكاربون بشكل $COCl_2$

$$\therefore [CO] = [COCl_2]$$

ب – بتطبيق قانون فعل الكتلة والتعويض بما يساوي من (أ) .

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}$$

$$\therefore K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[CO]}$$

$$\therefore 0.329 = \frac{[Cl_2]}{1}$$

$$0.329 = [Cl_2]$$

وهو التركيز الذي يجب أن يتخذه الكلور في حالة التوازن لغرض أن يكون نصف ذرات الكاربون بشكل $COCl_2$

مثال (4) :

وجد عند خلط مول واحد من الكحول الاثيلي النقي مع مول واحد من حامض الخليك بدرجة حرارة الغرفة . أن الخليط يحتوي على($\frac{2}{3}$) مول مل كل من الاستر والماء . أحسب ثابت التوازن وعدد مولات الاستر الناتجة من خلط (3) مول من الكحول مع مول واحد من الحامض عند حالة التوازن . علماً بأن جميع المواد سائلة بدرجة حرارة الغرفة .

الحل :

أ- تكتب معادلة التفاعل وتركيز المواد (مولاتها) وتغيرها

$$C_2H_5OH + CH_2COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2 + H_2O$$

	ماء	استر	حامض	كحول
(1) عدد المولات عند البداية .	0	0	1	1
(2) تغير عددها مع التفاعل .	$+\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$
(3) عدد المولات عند التوازن .	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$1-\frac{2}{3}$	$1-\frac{2}{3}$

ب- بفرض أن (V) هو حجم الخليط باللتر وتطبيقا لقانون التوازن وبالتعويض :

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[C_2H_5OH][CH_3COOH]}$$

$$= \frac{\frac{2/3}{V}\ mol/l \times \frac{2/3}{V}\ mol/l}{\frac{1/3}{V}\ mol/l \times \frac{1/3}{V}\ mol/l}$$

$$= \frac{1/3 \times 2/3}{1/3 \times 1/3} = 4$$

لاحظ اختصار (V) وفي هذه الحالة لا تعتمد قيمة (K) على وحدات التركيز.

جـ- نفرض أن عدد المولات المتفاعلة من الكحول في الثانية تساوي(X)

∴ عدد مولات الحامض والكحول تساوي(x - 1) و(x - 3) على التوالي

د- بكتابة معادلة التفاعل وجدولة تراكيز المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه (وهي اسلم طريقة لتجاوز الخطأ) يستحصل على :

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$$

	C_2H_5OH	CH_3COOH	CH_3COOH	H_2O
(1) التركيز عند البداية	3	1	0	0
(2) التركيز عند التوازن	$3 - x$	$1 - x$	x	x

هـ- بتطبيق قانون التوازن والتعويض عن التركيز في الحجم المعين وقيمة (K) المحسوبة سابقا ينتج أن :

$$K_c = 4 = \frac{\frac{X}{V} \cdot \frac{X}{V}}{\frac{3 - X}{V} \times \frac{1 - X}{V}} = \frac{x^2}{(3 - x)(1 - x)}$$

$$x^2 = 4(3 - 4x + x^2)$$

وبحل المعادلة بطريقة الدستور ينتج أن :

$$x = \frac{- b \pm b^2 - 4ac}{2a} = \frac{16 \pm (16)^2 - 4(3)(12)}{2(3)} = 0.9 \text{ moles.}$$

أن حل المعادلة بطريقة الدستور تعطي قيمتين احداهما (0.9) والثانية (4.4) وقد أختيرت (0.9) لأن ما استخدم من الحامض لا يتجاوز مولا واحدا وبالتالي فان القيمة الصحيحة هي التي باتت أقل من (1) .

وفي التفاعل غير المتجانس (Hetrogeneous Reaction) وتوازنه المسمى غير المتجانس (Hetrogeneous Equilibrium) كتفاعل الكاربون الصلب مع غاز الاوكسجين لتكوين احادي أوكسيد الكاربون الذي يعبر عنه وثابت توازنه في التالي :

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

$$K_c = \frac{[CO_{(g)}]^2}{[C_{(s)}]^2 [O_{2(g)}]}$$

فان أية اضافة من (CO) ستؤدي لزيادة تركيزه . كما أن أي اضافة من الاوكسجين ستسبب زيادة في تركيز الاوكسجين أما اضافة كمية اخرى من الكاربون الصلب فلا تسبب أية زيادة في تركيزه . وعلى هذا فان ثابت توازن التفاعل يمكن أن يختصر الى :

$$K_c = \frac{[CO_{(g)}]^2}{[O_{2(g)}]}$$

وتشير المعادلة الى نظام يحتوي غازين ومادة صلبة بأنه في حالة توازن كيميائي مهما كانت كمية الكاربون الصلب الموجودة في مزيج التفاعل . وكقاعدة عامة فأن تراكيز المواد الصلبة والسائلة لا تدخل ضمن تعبير قانون فعل الكتلة في عمليات التوازن غير المتجانس لأن أي تغير أو تبدل لايطرأ على تركيزهما .

ومن المناسب التأكيد هنا الى ان ثابت التوازن لايتغير بتبدل تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة منه وأنما يتعداه الى التغير بدرجة الحرارة والضغط و وجود الحفاز للتسريع بالتفاعل وتغير حجم أناء التفاعل .

((اسئلة وتماريـن))

1- بتفاعل حامض الفيوماريك ($H_2C_4H_2O_4$) وحامض الماليك ($H_2C_4H_4O_5$) في محلول مائي وبوجود أنزيم النيوماريز. وللتفاعل عند توازنه ثابت K_c = 3.5 بدرجة معينة من الحامضية. ما هي كمية حامض الفيوماريك النقية اللازمة لتحضير لتر من محلول عياري الحامضية يحتوي على (20) مولاً من حامض الماليـك بعد عملية التوازن الانزيمي ؟

التفاعل $H_2C_4H_4O_5 \rightleftharpoons H_2C_4H_2O_4 + H_2O$ (0.26 مول)

2 - اذا كان ثابت توازن التفاعل

$$\text{كليسيرين} - H_3BO_3 \rightleftharpoons \text{كليسيرين} + H_3BO_3$$

يساوي (0.9) مول لكل لتر. فما هي كمية الكليسيرين التي يجب أضافتها الى كل لتر من محلول البوريك (H_3BO_3) تركيزه (0.1M) بحيث يتحول (60) من حامض البوريك الى المتراكب حامض البوريك - كليسيرين.
($10^2 \times 4.8$).

3 يتفكك $PCl_{5(g)}$ بالتسخين وفقاً للتفاعل :

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

أحسب عدد مولات الكلور التي تنتج من هذا التفاعل عند حالة التوازن نتيجة لتسخين مول واحد من PCl_5 عند درجة حرارة (250) مْ في وعاء سعته (10) لترات. علماً ان K_c = 0.041 مول لكل لتر بنفس الدرجة الحرارية

(مـول 0.47)

4 - في التفاعل

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

يتفاعل (0.5) مول من (H_2) مع (0.5) مول من (I_2) عند درجة (448) مْ في غرفة مفرغة سعتها (10) لترات. فاذا علمت بأن ثابت توازن التفاعـل في هذه الدرجة الحرارية = 50 وان وحدات التركيز هي المول لكل لتر فكـم مولامن اليود تظل دون تفاعل عند حالة التوازن. (0.11 مول)

5 اذا علمت ان قيمة ثابت التوازن لتفاعل الامونيا مع كبريتيد الهيدروجين بدرجة (44.4) مئوية تساوي (645) .

$$NH_{3(g)} + H_2S_{(g)} \rightleftharpoons NH_4HS_{(s)}$$

فاذا مزج (0.1) مول من (NH_3) و (0.1) مول من (H_2S) بنفس درجة الحرارية في اناء حجمه لتر واحد . فما هي عدد مولات (NH_4HS) المتكونة عند بلوغ حالة التوازن (6.06×10^{-2} مول لكل لتر)

6 أعطيت التفاعـل :

$$A_{(g)} + 2B_{(g)} \rightleftharpoons 2C_{(g)}$$

فاذا أمكن بلوغ حالة التوازن لهذا التفاعل بأضافة كميات متساوية من (A) و (B) الى مزيج التفاعل . فأي من العبارات الاتية تعبر عن حالة التوازن بصـــورة صحيحـة .

أ C = A　　　ب- A = B

جـ- B A　　　د- A B

(جـ)

7- لايدخل تركيز المادة الصلبة أو السائلة ضمن شروط التوازن وذلـك لان :

أ- هذه المواد تتفاعل ببطء .

ب- هذه المواد تتفـاعـل بسرعـة .

جـ- يكون تركيز هذه المواد ثابتاً .

د- تكون جزيئات هذه المواد بطيئة جدا .

(جـ)

8- اذا كان ثابت توازن التفاعـل

$$X_{(s)} + Y_{(g)} \rightleftharpoons 3Z_{(g)}$$

يساري (0.128) فان تركيز (Z) عند حالة التوازن مع تركيز (Y) البالـغ (0.5) مول لكل لتر هو

أ- (0.064) مول لكل لتر　　ب- (0.4) مول لكل لتر

جـ- (0.25) مول لكل لتر　　د- (1.5) مول لكل لتر

- تطبيقات قانون فعل الكتلة على الالكتروليتات الضعيفة -

Application of low of Mass action on weak Electrolytes

يمثل التوازن الأيوني (Ionic equilibrium) بشكل عام التوازن بين جزيئات الالكتروليتات الضعيفة وأيوناتها اضافة للتوازن بين بعض الاملاح الصلبة أو الهيدروكسيدات الفلزية وأيوناتها في محاليلها المشبعة .

فعند اذابة الالكتروليتات الضعيفة والمعتدلة بالماء تبقى معظم جزيئات المادة منتشرة في المحلول . ولما كان عدد الجزيئات المتفككة الى أيونات يتوقف على تركيز الالكتروليت في المحلول فان حالة من التوازن تنشأ بين الجزيئات المتفككة الى أيونات وتلك الجزيئات غير المتفككة عند كل تركيز من تراكيز الالكتروليت . ويكون ثابت التوازن أو التفاعل ثابتاً لايتغير-كما بينا- الا بتغير درجة الحرارة . والواقع فان فكرة التوازن يمكن تطبيقها تماماً في المحاليل المخففة فقط . ولهذا فبزيادة تخفيف محلول الالكتروليت فان عدد الجزيئات التي تنتج أيونات في المحلول تزداد . وهذا يعني بأن تأين الالكتروليت الضعيف يزداد كلما كان المحلول مخففاً . غير أن انحرافات عن هذه الفكرة تمت ملاحظتها في المحاليل المائية التي تحتوي تراكيز ملائمة أومعتدلة من الالكتروليت . حيث لوحظ أن تفكك الحامض الضعيف وذوبانية المادة الشحيحة الذوبان يزداد ان بوجود الكتروليت مثل كلوريد الصوديوم . ومن ناحية اخرى فان تفكك الالكتروليتات القوية مثل (HCl) تقل مع زيادة تركيز الالكتروليت وذلك لان التفكك فعال فقط في المحاليل المخففة .

تعزى الانحرافات الناتجة بسبب زيادة تركيز المركب الأيوني . لتغير طبيعة المذيب الناتجة من قوى الجذب البينية بين الايونات المتقاربة من بعضها المؤدي الى تغير تفكك المادة التي تحت الملاحظة .

ولغرض معادلة الاختلاف بين التراكيز الظاهرة (Apparent) المرئية-والحقيقية (actual) . فأن التراكيز الظاهرة (الفعالة effective) يرمز لها كفعالية الأيون ذو العلاقة . والمعامل المستخدم لتحويل التركيز الحقيقي الى تركيز فعال يدعى بمعامل الفعالية . فأن كان التركيز الحقيقي (C) والتركيز الفعال (a) ومعامل الفعالية (f) فان العلاقة المعبرة عن ارتباط العوامل الثلاث هذه تتمثل في التالي :

$$a = fc$$

أو أن الفعالية = معامل الفعالية × التركيز الحقيقي .

وما تم الحديث عنه ليس الا مختصراً لما تعنيه الفعالية (Activity) ومعامـــل الفعاليــة (activity Coefficient)

ان استعمال الفعالية بدلاً من التركيز ضروري للحسابات الكيميائية الدقيقـــة فـــي الـكيميــاء المتقدمة . ومع ذلك فان معامل الفعالية ليست قيمة عددية (numerical value) للثابت وانما هي مستقلة عن التركيز وطبيعة المذاب والعوامل الاخرى ولذلك عرفت قيم نسبية قليلة لهذا التعبير . وبانتظار توفر قيم عددية اخرى أكثر دقة للفعالية . فان في استعمال التركيز في حسابات الكيمياء الكمية مايفي بالغرض بأن الفعالية والتراكيــز هي نفسها في المحاليل المخففة التي تقل عن (0.1 F) وبالنتيجة فان ثوابت التوازن للمواد ضمن هذه الأمدية دقيقة وبالشكل المناسب .

ينطبق قانون فعل الكتلة والتوازن الكيميائي على تحلل أوتفكك الماء(Dissociation of water) وتفكك أو تحلل الالكتروليتات الضعيفة أو المعتدلة الاخــرى من حوامض وقواعد في محاليلها المائية كما هو الحال عند اذابة (H_2S) . (HCN) . (NH_4OH) وغيرها في الماء . ومع أن الاخيرة . مما ذكر قليلة العدد . غيـــر أن تطبيقات توازنها تمتد الى حقول اخرى من المعرفة أكثر سعة من التحليل الكمي . فتوازن الحوامض الضعيفة (واملاحها) له أهمية كبرى في السيطرة على حيوية فعــاليـــــات الكائنات الحية . أما الدم والحليب والعصارات الهضمية وغيرها من السوائل المنتجة أو المستعملة من قبل الانسجة الحية فهي محاليل منظمة . أي انها محاليل لحوامض ضعيفة واملاحها . كما أن السيطرة على تركيز أيون الهيدروجين في المادة الحية(protoplasim) ضروري لادامة الحياة وميكانيكية(mechansim) هذه السيطرة في السوائل الحياتية (Biological fluids) هي ذاتها في المحاليل اللاعضويــة (Inorganic Solution) .

– تأين الماء Ionization of water

يعتبر الماء النقي من الالكتروليتات الضعيفة جداً . لكونه يتفكك ذاتياً بـدرجـــة قليلة جداً مكوناً أيون الهيدروكسيد (OH^-) وأيون الهيدروجين (H^+) كالتالي :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad \dots (1)$$

أوكما تكتب عموماً :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad \dots (2)$$

وبسبب من التفكك الواطىء للماء النقي فانه ضعيف التوصيل الكهربائي اذا ماقيس بالمواد الموصلة الاخرى كالزئبق أو النحاس أو الفضة .... الخ

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على المعادلة (2) يستحصل على :

$$K_e = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

وبفرض أن الدراسة تتم بدرجة حرارة (25) مئوية . حيث تبلغ كثافة المـــــاء (0.997 غم / سم^3) فأن وزن اللترمن الماء بهذه الدرجة يبلغ (997) غم وعندئذ فان التركيز المولي أو $\frac{\text{الوزن}}{\text{الصيغة الجزيئية}}$ للماء يمكن حسابها تطبيقا لذلك كالتالي :

$$\frac{997 \text{ غم / لتر}}{18 \text{ غم / مول}} = 55.4 \text{ مول / لتر}$$

وقد تبين من الدراسات العلمية بأن جزيئة واحدة فقط تتأين من بين (555,000,000) جزيئة من الماء النقي . ولذلك فأن جميع غم – أيون واحد من (H^+) و (OH^-) يلزم أن تتأين (10,000,000) (عشرة ملايين) لترمن الماء وبما أن جزيئة ماء واحدة تعطي عند تأينها أيونا واحدا من الهيدروجين (H^+) وأيون واحد من الهيدروكسيد (OH^-) .

$$\therefore [OH^-] = [H^+]$$

او- ان

$$\frac{1g - ion}{10,000,000L} = 1 \times 10^{-7} g - ion / L \quad mole / L$$

$$\therefore K_e (H_2O] = [OH^-][H^+] \qquad \ldots (3)$$

وبالتعويض عن القيم المجهولة التي وجدت لحساب ثابت التوازن في المعادلة (3)

$$\ldots K_e \times 55.4 = 1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7}$$

وحيث أن (55.4) هوعدد ثابت وأن ناتج ضربه بعدد ثابت يعطي عدداً ثابتاً هـــو ثابت الحاصل الأيوني للماء ويرمزله بـ (K_w) . أي أن :

$$[OH^-][H^+] = K_w = 1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7} = 1 \times 10^{-14} \quad \ldots (4)$$

وتدل المعادلة (4) بأن حاصل ضرب تركيزي أيوني الهيدروكسيد والهيدروجيـن في أي محلول مائي مخفف أوماء نقي بثبات درجة الحرارة . مساو لكمية ثابتة .

وتتغير قيمة ثابت الحاصل الأيوني للماء (K_w) كأي ثابت توازن آخر بتغير درجة الحرارة كما هو واضح من الجدول أدنـــاه :-

درجة الحرارة بالقياس المئوي	قيمة (K_w)
0	0.11×10^{-14}
18	0.55×10^{-14}
25	1.01×10^{-14}
50	5.5×10^{-14}
75	19×10^{-14}
100	48×10^{-14}

الجـدول (13)

وكما تبين سابقاً فأن جزيئة واحدة من الماء النقي تعطي أيوناً واحداً من الهيدروجين (H^+) وأيوناً واحداً من الهيدروكسيد (OH^-) بأعتبار أن جزيئة الماء تنتج اساساً من اتحادهما ونتيجة لذلك فأن التركيز المولي لأيون الهيدروجين يساوي التركيز المولي لأيون الهيدروكسيد كما أن تركيز أياً منهما يساوي الجذر التربيعي لثابت الحاصل الأيوني للماء وهو ماتظهره العلاقة الرياضية التاليـة :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

ومنه

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

ان معرفة التركيز المولي لأيون الهيدروجين أو الهيدروكسيد في محلول الكتروليتـي مخفف يسهل لنا معرفة التركيز المولي للأيون الآخر عندما يكون هذا الالكتروليت أحـد الحوامض أو القواعد المخففة أو ما يسلك سلوكهما في الماء النقي أو أي محلول متعادل مثل كلوريد الصوديوم يكون منشأ تركيز (H^+) و (OH^-) في المحلول هو تأين جزيئات الماء فقط . في حين أن منشأ الزيادة في هذه التراكيز سواء كان في المحاليل الحامضيـة أو القاعدية مصادر أخرى . غير أن ناتج ضرب التركيز المولي لأيونات الهيدروكسيد والهيدروكسونيوم لأي من هذه المحاليل يبقى ثابتاً في درجة حرارة معينة . وبمعنى آخـر فان زيادة التركيز المولي لأيون الهيدروكسونيوم أو أيون الهيدروكسيد يتسبب في نقـصان التركيز المولي للآخر بحيث يبقى ناتج ضربهما (10^{-14}).

يكون تركيز أيون الهيدروجين في المحاليل الحامضية أعلى من تركيز أيون الهيدروكسيد كما في (b) في حين تظهر (a) أن التركيز المولي للأيونين متساوياً في المحاليل المتعادلة على خلاف المحاليل القاعدية التي يكون فيها تركيز أيون الهيدروكسيد أعلى من تـركيـز

أيون الهيدروجين كما في (c) . ومن هذا يمكن القول أن بالامكان اعطاء معنى دقيق وواضح للمحاليل المتعادلة والحامضية والقاعدية فالمحلول يدعى :

(a) متعادلاً اذا كان $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

(b) حامضياً عندما يكون $[H^+] > [OH^-]$

أي أن $[H^+] > 10^{-7}$, $[OH^-] < 10^{-7}$

(c) قاعدياً أن كان $[H^+] < [OH^-]$

أي أن $[H^+] < 10^{-7}$, $[OH^-] > 10^{-7}$

ويستنتج من هذا أنه :-

اذا كانت درجة تركيز أيونات الهيدروجين في محلول ما أكثر من(10^{-14})فهو محلول حامضي واذا كانت أقل فهو محلول قاعدي . كما أن المقصود بالماء تامّ النقاوة هو المـــاء الذي يكون فيه التركيز المولي لأيونات الهيدروجين (H^+) مساو للتركيز المولي لأيـونـــات الهيدروكسيد OH^- وكلاهما قيمته(10^{-7}). وهذا ماء من أنقى عينات الماء المقطر الذي يجب أن يكون خالياً من الهواء (Air-free distilled water) لأن الماء المقطر اذا ماعرض للهواء الجوي اذاب فيه ثنائي اوكسيد الكاربون (CO_2) الى حـــد التوازن وعندها قد تصل حموضته الناتجة عن عملية الاذابة هذه الى درجة محسوســة تزيد فيه تركيز أيونات الهيدروجين لتصل الى نحو ($10^{-5.7}$)

ب - تأين الحوامض Ionization of Acids

الحوامض وفقاً لتعريف برونشتد - لوري هي أية مـادة تمنح بـروتونـاً (أيـــون الهيدروجين) . وهي. إما حوامض قوية أو حوامض ضعيفة . وفي كلتا الحالتين فـــان تفاعل جزيئاتهما أو أياً منهما مع الماء ينتج أيون الهيدروجين (H^+) في المحلول الـــذي يتحد بدوره مع جزيئة ما ليكون أيون الهيدروكسونيوم أو الهيدرونيوم (H_3O^+) وذلك اضافة للأيون اللافلزي المرادف الذي يتكون منه الحامض وفقاً للتفاعـل التالـي :-

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl$$

أيون الهيدروكسونيوم   الأيون اللافلزي

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^=$$

واعتمادا على قوة الحامض فأن تفاعله أو تفككه مع أو بالماء .قد يكون مستمرا لنهايته مثل أيا من الأمثلة السابقة . أو أن يكون تفاعله أو تفككه مع أو بالماء جزئيا (partially) .

وفي هذه الحالة فأن درجة الحرارة اضافة للتركيز تؤثر تأثيرا مباشرا على تأين أوتفكك هذه المواد في الماء التي مثالها :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

تعتبر الحوامض القوية مثل HNO_3 ، H_2SO_4 ، HCl وغيرها في حساباتنا الكيميائية التحليلية كمواد متأينة بنسبة (100 ٪) في محاليلها المائية المخففة ، ولذلك فأن تفاعلاتها مع الماء لاتعتبر تفاعلات معكوسة وهي بهذا لاتخضع مطلقا لقانون فعـل الكتلة ولايمكن أن يطبق عليها لأن التركيز المولي للجزيئات غير المتفككة أوغير المتأينـة (Undissociated or non- Ionized molecules) للحامض تساوي في هذه الحالة صفرا وعندئذ فأن القيمة الحسابية لثابت توازن التفاعل (K_e) ستكون ما لانهاية (∞) وهو ما لايمكن حسابه لأي تفاعل من هذا القبيل . وليس من الصعب أن توضح هذه الحقيقة اذا ما درس تأين حامض الكبريتيك الذي مولاريته (0.01M) على سبيل المثال :

ان تأين جزيئة واحدة من حامض الكبريتيك تعطي أيونين من الهيدروكسونيـوم (H_3O^+) وأيونا واحدا من الكبريتات ($SO_4^=$) . ونظرا لأن الحامض يتأيـن (100 ٪) فأن تركيز الحامض (الجزيئات غير المتأينة) الذي كان في بدايته (0.01M) سيكون صفرا بانتهاء التفاعل . في حين أن تركيز الكبريتات والهيدروكسونيوم اللذيـن يساويان صفرا مع بدء التفاعل اصبحا 0.01M ، 2 × 0.01M على التوالي وكما يلي :-

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^=$$

	H_2SO_4	$2H_3O^+$	$SO_4^=$
التركيز مع بداية التأين	0.01M	0	0
التركيز بانتهاء التأين	0	2x0.01M	0.01M

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل تكون :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][SO_4^=]}{[H_2SO_4][H_2O]}$$

وبالتعويض عن التراكيز المولية بما يساويها لحساب ثابت توازن التفاعل (K_e) ينتج أن :

$$K_e = \frac{(0.01)^2 (0.01)}{(0) [H_2O]}$$

وبما ان ناتج ضرب كمية × صفر = صفراً . وحاصل قسمة عدد على صفر تساوي مالانهاية

∴ فثابت توازن الحامض القوي (K_e) يساوي كما ثبت مالانهاية . أما الحوامض الاحادية الضعيفة monobasic acids كحامض الخليك (CH_3COOH) وحامض الهيدروسيانيك (HCN) فأن تفاعلها مع الماء لايكون تفاعلا مستمرا حتى نهايته وأنما هو تفاعل معكوس يصل الى توازنه عند درجة معينة أونسبة مئوية معينة من تفكك جزيئة الحامض بحيث تكون النسبة الاعظم من الحامض غير متأينة عند بلوغ التفاعل الكيميائي حالة التوازن . فتفاعل حامض الخليك مثلا . مع الماء . بدرجة حرارة الغرفة يسير باتجاه اليمين مكونا أيون الهيدروكسونيوم وأيونات الخلات (الاسيتات $C_2H_3O_2^-$) وبسبب القوى النسبية للحوامض والقواعد المرادفة في التفاعل فأن التفاعل هو تفاعل معكوس :

$$HC_2H_3O_2 + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$$

يمكن أن ينظر اليه كتنافس بين قاعدتين احدهما ماء والثانية أيونات الخلات للاستحواذ على البروتون . ولما كان أيون الخلات اقوى قاعدية من جزيئة الماء فان التفاعل باتجاه اليسار يتم بدرجة أعلى مما يتم الى اليمين وبالتالي فأن مايتفكك من حامض الخليك في الظروف التي اشير اليها عند توازن التفاعل المعكوس لايتجاوز (1.34 ٪) ويكون المحلول محتوياً على مزيج من جزيئات الحامض غير المتأين (CH_3COOH) وجزيئات الماء (H_2O) مع أيون الخلات (CH_3COO^-) وبالنسب المذكورة كالتالي:

$$\underset{\%98.66}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftharpoons \underset{1.34}{CH_3COO^-} + \underset{\%1.34}{H_3O^+}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة . فأن ثابت توازن التفاعل (K_e) يعبرعنه بما يلي :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[H_2O][CH_3COOH]} \quad \ldots (1)$$

أو أن :

$$K_e[H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

وبالتعويض عن قيمة H_2O بما يساويها (55.4) مول / لتر كما بين سابقا ينتج عنه

$$K_e \times 55.4 = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

ولان (K_e) عدد ثابت بدرجة حرارية معينة . كما أن (55.4) عددا ثابتا . لهذا من الممكن التعويض عن (K_e 55.4) بكمية ثابتة يرمزلها بـ (K_a) الذي يعرف باسم

ثابت تأين اوتفكك الحامض الضعيف dissociation or ionization constant

ومن الواضح أن للحوامض الثنائية القاعدية أو المتعددة القاعدية ثوابت حامضية بعدد خطوات تأينها تتباين قيمها للحامض الواحد والحوامض المختلفة باختلاف تعبيرها عن خطوة تأين الحامض أو درجة الحرارة .

فحامض كبريتيد الهيدروجين (H_2S) يتفكك عند تفاعله أو اذابته بالماء بخطوتين ولذلك فأن له ثابتا تأين Ka_1 و (Ka_2) كما يظهر من التفاعلات التالية بخطواتها وقيمها المحسوبة من تجارب عملية :

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \quad \dots (1)$$

$$\therefore Ka_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2O]} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^= \quad \dots (2)$$

$$\therefore Ka_2 = \frac{[H_3O^+][S^=]}{[HS\ \ ]} = 1.2 \times 10^{-15}$$

وفي الكثير من الحالات . لايلجأ الى اظهار خطوات تأين الحامض جميعها وانما يكتفي بخطوة واحدة . كما أن ثابت الحامض يحسب على اساسها كما يلي :-

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^=$$

$$\therefore K_a = \frac{[H_3O^+]^2[S^=]}{[H_2S]} = 6.8 \times 10^{-23}$$

وهي نفس النتيجة التي عليها من ضرب ثابتي توازن الحامض في خطوته الاولى والثانية وما يقابلهما من تراكيز مولية كالتالي :

$$\frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H_3O^+][S^=]}{[HS^-]} = \frac{5.5 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}}{[HS]}$$

$$= \frac{[H_3O^+]^2[S^=]}{[H_2S]} = 6.8 \times 10^{-23}$$

وعلى نفس المبدأ يؤخذ تأين حامض الفوسفوريك (H_3PO_4) بثلاث خطوات لكل منها ثابتها كما يلي :

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \quad \dots (1)$$

$$\therefore Ka_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^= + H_3O^+ \quad \ldots (2)$$

$$\therefore Ka_2 = \frac{[HPO_4^=][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^= + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{\equiv} + H_3O^+ \quad \ldots (3)$$

$$\therefore Ka_3 = \frac{[PO_4^{\equiv}][H_3O^+]}{[HPO_4^=]} = 4.8 \times 10^{-13}$$

ومن الممكن حساب ثابت تأين حامض الفوسفوريك بخطوة واحدة حيث يوفر ثلاثة أيونات من الهيدروجين كما في المعادلة التالية : -

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{\equiv}$$

ومن ملاحظة قيم ثوابت تاين الحامض في خطواته الثلاث أعلاه يتضح أن حامض الفوسفوريك حامض وان ($H_2PO_4^-$) أضعف من الأول في حين يكون حامض($HPO_4^=$) أضعف الحوامض الثلاثة جميعاً .

ج - تأين الهيدروكسيدات أو القواعد الضعيفة I onizaion of weak Bases

تسلك القواعد الضعيفة سلوك الحوامض الضعيفة في تأينها بالماء أو تفاعلها معه بتفاعل معكوس تعتمد درجة اتزانه على تركيز الهيدروكسيد ودرجة الحرارة . ولحساب ثابت تأين القاعدة الضعيفة بالامكان استعمال نفس الطريقة التي عوملت بها الحوامض الضعيفة مع اختلاف أساس . يتمثل بالرمز لثابت تأين القاعدة بـ (K_b). كما أن التفاعل في توازنه سيحتوي أيونات الهيدروكسيد (OH^-) بدلاً من أيونات الهيدروكسونيوم (H_3O^+) الناتجة من تأين الحامض .

تمثل الأمونيا (NH_3) القاعدة الضعيفة الأكثرشيوعاً للاستعمال في الكيمياء التحليلية . فعند اذابة (NH_3) في الماء يمكن أن تتفاعل قليلاً مع جزيئات الماء لتنتج أيونات الهيدروكسيد وفقاً للتوازنات التالية :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

غير أن التوازن الكيميائي يعبر عنه بصورة عامة بالتالي :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل فان ثابت توازن التفاعل :

يمكن أن يختزل الى :

$$K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_c \times 55.4$$

وبالتعويض عن ($K_c \times 55.4$) بثابت تأين القاعدة الضعيفة الذي يرمز له بـ (K_b) فأن :

$$\therefore K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

العلاقــة بيــن K_b و K_a

ذكر فيما سبق بأن تأين الحامض (HA) في الماء وتفاعل القاعدة المرادفة (A^-) معــه يمكن أن يعبر عنهما بالتفاعلين التالين :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad ...(1)$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \quad ...(2)$$

كما أن ثابت الحامضية (K_a) وثابت القاعدية (K_b) يعبر عنه كـالتــالـــي :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

وبضرب (K_a) بـ (K_b) ينتج أن :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

وبعد الأختصار تكون :

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-]$$

ولأنه سبق وان أثبت بأن :

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

وحيث أن (K_w) ثابت لجميع المحاليل المائية بدرجة حرارة (25) مئوية ويـــساوي (1×10^{-14}) . كما بين سابقاً لذلك فان ايجاد قيم ثابت القاعدية للقواعد غير مطلوبة

مادام بالامكان الحصول عليها باستعمال المعادلة : —

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

وذلك بالافادة من قيم (K_a) التي يمكن ايجادها للحوامض المرادفة اضافة الـى أن (K_a) لأي حامض (HA) لايطبق على محلول الحامض في الماء فقط . وانما على محلول القاعدة المرادفة (A^-) في الماء لأن مثل هذا المحلول له تراكيز معينة من $[H_3O^+]$ و $[HA]$ و $[A^-]$. وشبيهاً بذلك فان نفس الثابت (K_a) يطبق تماماً على تلـــــك المحاليل كمزيج من (HA) و(Na^+A^-) أو لمحلول من HA في HCl أولاي محلول يحتوي $[HA]$ و $[A^-]$ و $[H_3O^+]$.

مثـــال :

جد (K_b) للأمونيا (NH_3) بدرجة (25) مئوية اذا علمت بأن (K_a) للأمونيوم (NH_4^+) تساوي (6.3×10^{-10})

الحل

بـما أن :

$$K_b \cdot K_a = K_w$$

$$\therefore K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.3 \times 10^{-10}}$$

$$K_b = 1.6 \times 10^{-5}$$

مثـــال (2) :

جد (pK_b) لمحلول (HS) بدرجة (25) مئوية . اذا علمت بأن (pK_a) لـكبريتيد الهيدروجين (H_2S) تساوي (7.2) .

الحل

حيث ان

$$K_b \cdot K_a = K_w$$

$$\therefore pK_b \cdot pK_a = pK_w$$

أو أن :

$$PK_b = 14 \quad 7.2 = 6.8$$

أن الجداول العلمية المتضمنة لقيم ثوابت الحامضية تظهر ايضا القوى النسبية لقواعدها المرادفة ومنها يلاحظ أنه كلما كان الحامض قويا . كلما كانت قاعدته المرادفة ضعيفة . وعلى ذلك فأن حامض (H_2CO_3) أقوى من (HCO_3) في حين ان (CN^-)

أضعف من ($CO_3^=$) . ومع ان الحامض القوي تكون له قاعدة مرادفة ضعيفة غير أنه لايشترط بأن تكون للحامض الضعيف قاعدة مرادفة . بدليل ان (NH_4^+) كحامض ضعيف يتفكك أويتأين بنسبة (0.01) في محلول مائي تركيزه (0.1M) لان الامونيا (NH_3) التي هي قاعدته المرادفة تتحلل مائيا بنسبة(1) في محلول تركيزه (0.1M)

مثال :

اذا علمت بأن (K_a) لكبريتيد الهيدروجين $H_2S = 10^{-7.2}$ وان (K_a) لأيون $HS^- = 10^{-14.2}$. احسب ثابت توازن التفاعل :

$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^=$$

وبين كيف ان $S^=$ في محلول مشبع لكبريتيد الهيدروجين (H_2S) يعتمد على تركيز الهيدروجين $[H_3O^+]$ (حامضية المحلول) علما ان قابلية ذوبان (H_2S) في الماء المشبع تساوي (0.1M) .

الحل :

أ - للتفاعل :

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$$

$$\therefore Ka_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-7.2}$$

ب - للتفاعل :

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^=$$

$$\therefore Ka_2 = \frac{[H_3O^+][S^=]}{[HS^-]} = 10^{-14.2}$$

وبجمع المعادلتين (أ) و(ب) فان ثابت التوازن(K) يكون :

$$K = Ka_1 \times Ka_2 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[HS^-]}{[H_3O^+][S^=]}$$

$$\therefore K = 10^{-7.2} \times 10^{-14.2} = \frac{[H_3O^-][S^=]}{[H_2S]} = 10^{-21.4}$$

وفي تركيز قدره (0.1M) بالضبط من (H_2S) فأن :

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^=] = 0.1$$

ولان التركيز الاكبر والاعلى بالقياس للتراكيز الاخرى هي لـ (H_2S) فمن الصحيح اذن ان يكون $[H_2S] \simeq 0.1$ بسبب ضئالة كمية المتحلل مائيا .

$$\therefore [H_3O^+][S^=] = 10^{-22.4}$$

$$\therefore [S^=] = \frac{10^{-22.4}}{[H_3O^+]}$$

ومن المعادلة الاخيرة اعلاه يظهر واضحا بأن كمية $[S^=]$ تزداد طرديا بانخفاض حامضية المحلول اي تركيز الهيدروجين فيه وبالعكس . فان كان المحلول متعادلا $-[H^+] = 10^{-7}$ فان تركيز ($S^=$) سيكون مساوياً الى $\frac{10^{-22.4}}{10^{-14}}$ اي $10^{-8.4}$ في حين لوكان المحلول حامضيا اي بزيادة تركيز أيون الهيدروجين (H_3O^+) الى مايساوي (10^{-1}) مثلا في محلول (0.1M) بالقياس لحامض الهيدروكلوريك فأن :

$$[S^=] = \frac{10^{-22.4}}{10^{-2}} 10^{-20.4}$$

دليل أيون الهيدروجين أو الأس الهيدروجيني (pH) . دليل أيون الهيدروكسيد (pOH). دليل ثابت تأين الماء (pK_w). دليل ثابت الحامض (pK_a) ودليل القاعدة (pK_b)

مما سبق تبين بأن ثابت تأين الماء في الدرجة الحرارية الاعتيادية يساوي(1×10^{-14}) كما ان تركيز الهيدروجين[H_3O^+] للماء النقي بدرجة حرارة الغرفة (25 مْ مساو لتركيز الهيدروكسيد [OH^-] أي أن :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-14} = 10^{-7}$$

وعموماً فان تراكيز الهيدروجين في المحاليل المائية على الأغلب تكون قيم واطئة جداً . كما ان ثوابت الحوامض والقواعد الضعيفة اضافة لثوابت الحوامض المتعددة ذات قيم واطئة شبيهة بقيم تراكيز أيون الهيدروجين أو الهيدروكسيد في تأين الماء . والواضح أن مثل هذه الأرقام التي يصعب أويستحيل رسمها على شكل مخطط ولصعوبة اظهار حالات علاقات اخرى وتجنبيها للكثير من المشاكل والمصاعب الناتجة من مقارنة قيم واطئة تتبدل ضمن مدى ممتد(Etended Range) . فقد وفق الكيميائي الحياتي الدانيماركي (Sorenson) مستفيداً من العلاقة الرياضية :-

$$pX = -\log X$$

حيث تمثل (X) أية كمية مستعملة في الكيمياء . من تغيير الأرقام الى لوغارتمها السالب. وبموجب هذا النظام فان المتوالية الهندسية للأرقام الواطئة مثل 1×10^{-4} و 1×10^{-5} و 1×10^{-6} و 1×10^{-3} تتحول الى متوالية حسابية لقيم صغيرة مثل (3) و (4) و (5) و (6) .... الخ وبهذه التغيرات الحسابية تكون الأرقام الواطئة القيمة المتغيرة قد اختزلت الى أرقام موجبة متغيرة أمكن باستعمالها ابدال قيم تراكيز الهيدروجين بحيث تدرجت ضمن المدى المحدود من (1) لغاية (14) .

وتطبيقا لذلك فأن PK_a . PK_b . P^H . P^{OH} . PK_w هي اللوغارتم العشري لتركيز أيون الهيدروجين وتركيز ايون الهيدروكسيد والكميات K_b . K_a . K_w على التوالي بعلامة سالبة . وبمعنى آخر فأن الرمز (P) الظاهر في جميع القياسات الدليلة السابقة إنما هي معوضة عن $-\log$.

ومع ان تعريف سورنسن للأس الهيدروجيني او الأس الحامضي او مايسمى دليل الهيدروجين للمحلول (pH) بأنه ناقص لوغارتم تركيز الهيدروجيني للأساس (10) وصيغة التعبير عن هذا التعريف هي :

$$pH = -\log_{10} [H^+] = \log_{10} \frac{1}{[H^+]}$$

أو ان

$$[H^+] = 10^{-pa}$$

فان تعبير الـ (pH) يجب ان يكون اللوغارتم السالب لفعالية أيون الهيدروجين المائي اي أن :

$$pH = \log_{10}[H_3O^+] = \log_{10} \frac{1}{[H_3O^+]}$$

وفي الكيمياء التحليلية حيث يفترض ان لاتختلف مولارية او فورمالية المحاليل المخففة كثيرا عن الفعالية فأن اللوغارتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين يساوي اللوغارتم السالب لتركيز الهيدرونيوم وبالتالي يمكن التعويض عن $[H_3O^+]$ بالرمز $[H^+]$.

وتطبيقا لتعريف (pH) المحلول وصيغة حسابه فأن قيمة (pOH)المحلول تساوي اللوغارتم السالب للأساس عشرة لتركيز أيون الهيدروكسيد او تساوي لوغارتم مقلوب درجة التركيز للأساس (10) . اي أن :

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

او ان :

$$[OH^-] = 10^{pOH}$$

ان تراكيز كل من أيون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد للمحلول يحتويها مدى يتراوح بين (1 14)غم – أيون في اللترولاتتجاوزه. وبالتالي فأن حامضية المحلول يمكن ان يعبر عنها بقيم (pH) أما قاعديته فيعبر عنها بقيم (pOH) وارقام كليهما تقع بين الصفر – 14 . فالمحلول الذي يحتوي تركيزا لأيون الهيدروجين قدره (1) غم – أيون باللتر يكون رقم الـ (pH) له مساويا صفر بينما يكون رقم (pH) المحلول الذي تركيزه أيون الهيدروجين فيه (10^{-14}) غم – أيون لتر مساويا (14) وعندما يكون تركيز أيون الهيدروجين مساويا لتركيز الهيدروكسيد = 10^{-7} فان قيمة (pH) المحلول تساوي (pOH) له وكلاهما يساويان(7). وعلى عكس قيم (pH) في المحلول الحامضي الذي سبق الكلام عنه ففي المحلول القاعدي تكون قيمة (pOH) مساوية صفر عندما يكون تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول (1) غم – أيون لتر و(14) عندما يكون تركيز أيون الهيدروكسيد (10^{-14}) غم – أيون لتر .

وبما أن :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$\therefore -\log[H^+][OH^-] = -\log K_w = -\log(1 \times 10^{-14})$$

ومنه يستنتج بأن :
$$pH + pOH = pK_w = 14$$

ولتساوي تركيزي أيوني الهيدروجين والهيدروكسيد فأن :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$\therefore pH = pOH = 7$$

أن المحاليل التي يكون فيها تركيز أيون الهيدروجين أعلى من تركيز أيون الهيدروكسيد تكون حامضية باعتبار أن تركيز أيون الهيدروجين أكبر من (10^{-7}) وبالتالي فأن حامضية المحلول تزداد كلما قلت قيمة (pH) المحلول (لماذا ؟) . أما المحاليل التي يكون فيها تركيز أيون الهيدروكسيد أكبر من تركيز أيون الهيدروجين فأنها تكون قاعدية لأن تركيز أيون الهيدروكسيد يكون اكبر من(10^{-7}) وعليه فأن قاعدية المحلول تزداد بأنخفاض قيمة (pOH) المحلول (لماذا ؟) . وغالبا ما يعبر عن التراكيز الحامضية والقاعدية بأستعمال الأس الهيدروجيني (pH) فقط وفي جميع الحالات ستكون قيم (pH) ضمن المدى المعروف (1 ـ14) .

غير أن قيمة (pH) المحاليل الحامضية ستكون أقل من (7) . وقيمته في المحاليل القاعدية أكبر من (7) وتكون المحاليل متعادلة عند القيمة (7) .
يستنتج من هذا بأن المحاليل أو الماء الذي فيه تكون :

أ ـ متعادلة عندما : $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mole L

أو $pH = pOH = 7$

ب ـ قاعدية عندما : $[OH^-] > [H^+]$

أو $pOH < pH$ ·

أي أن قيمة $pH = 7.5 ، 8 ، 9 ... 14$

جـ- حامضية عندما : $[H^+] > [OH^-]$

أو $pH < pOH$

أي أن قيمة $pH = 6.5 ، 4 ، 3 ، 2 ، 1$

ولأن حاصل ضرب $[H^+] \times [OH^-]$ يساوي كمية ثابتة قدرها (K_w) كما عرف ذلك من تأين الماء. فأن أية زيادة في تركيز احدهما يجب أن يصحبه نقصان في تركيز الأيون الثاني . كما يمكن معرفة تركيز أيا منهما أن كان مجهولاً اذا ماعرف تركيز الآخر باعتبار ان ثابت تأين الماء معروف ويساوي (10^{-14}) وذلك تطبيقاً للعلاقات التالية :

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$\therefore [H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[H^+]}$$

بكتابة معادلة تأين الماء وفقاً لطريقة سورنسن ينتج أن :

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

وهذا يعني أن مجموع رقمي الحموضة والقاعدة لأي محلول يساوي (14) وأن زيـــادة أحدهما تسبب انخفاضاً بقياس الثاني كما هوموضح في الجدول (14) التالـــي :

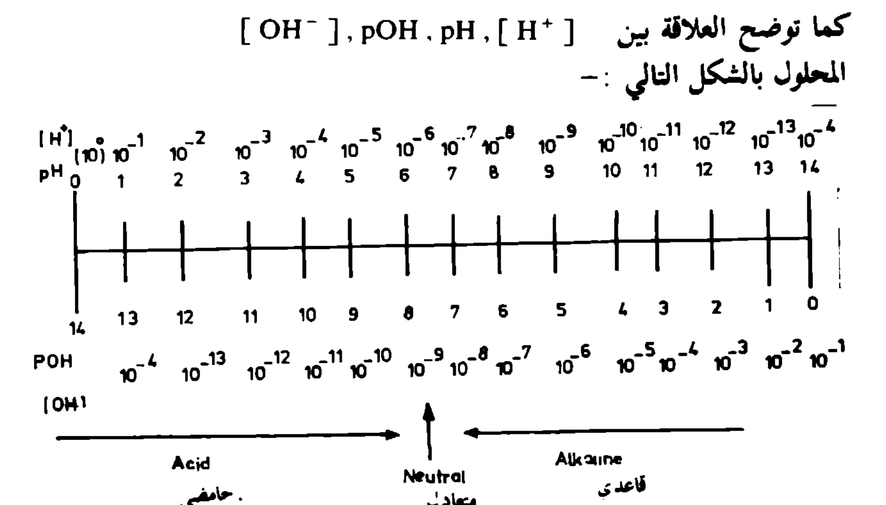
[H^+] غم - أيون لتـر	pH المحلـــول (رقم الحموضة)	[OH^-] غم - أيون لتر	pOH المحلـــول (رقـم القاعديـة)	نـــوع المحلول
1	0	10^{14}	14	حامض قوي جداً
10^{-1}	1	10^{-13}	13	حامضـــي قوي جداً
10^{-2}	2	10^{-12}	12	حامضي قوي جداً
10^{-3}	3	10^{-11}	11	حامضي متوسط
10^{-4}	4	10^{-10}	10	حامضي متوسط
10^{-5}	5	10^{-9}	9	حامضي ضعيف
10^{-6}	6	10^{-8}	8	حامضي ضعيف
10^{-7}	7	10^{-7}	7	متعادل
10^{-8}	8	10^{-6}	6	قاعدي ضعيف
10^{-9}	9	10^{-5}	5	قاعدي ضعيف
10^{-10}	10	10^{-4}	4	قاعدي متوسط
10^{-11}	11	10^{-3}	3	قاعدي متوسط
10^{-12}	12	10^{-2}	2	قاعدي قوي
10^{-13}	13	10^{-1}	1	قاعدي قـوي
10^{-14}	14	1	0	قاعدي قوي جداً

الجدول رقم (14)

يبين العلاقة بين تركيز أيون الهيدروجين وال (pH)

وبين تركيز أيون الهيدروكسيد وال (POH) المحلول .

كما توضح العلاقة بين [H^+] , pH , pOH , [OH^-] المحلول بالشكل التالي :-



وكما تبين سابقاً فان لأستعمال الأس الهيدروجيني للتعبير عن تراكيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد وثابت تأين الماء فائدة جلية في التعبير عن ثوابت التفكك أو التأين بالاضافة الى التراكيز الأيونية وثوابت الأذابة .

فلأي حامض ثابت حامضية اذا عبر عنه كالسابق بـ (K_a) فان :

$$pK_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a}$$

وبنفس الطريقة فأن من الممكن التعبير عن ثابت القاعدية (K_b) بالتالي :

$$pK_b = -\log K_b = \log \frac{1}{K_b}$$

ولأي تركيز أيوني مثل $[x]$ فان :

$$px = -\log[x] = \log \frac{1}{[x]}$$

وعلى هذا فأن كان تركيز $8 \times 10^{-5} = [x]$ فان

$$px = 4.1$$

وتم حساب ذلك وفقاً للآساس التالي :

$$px = -\log[x]$$

وبموجب حساب اللوغارتمات فأن ذلك يعني أن :

$$px = -\log 10^{-5} - \log 8$$

ومن جداول اللوغارتمات يتبين أن :

$\log 10^{-5} = -5$ و $\log 8 = 0.90$

وبالتعويض ينتج أن :

$$px = -(-5 + 0.90) = 4.1$$

وبنفس الطريقة فان لأي ملح ثابت ذوبانه (S) فان :

$$pS = -\log[S] = \log \frac{1}{[S]}$$

ولأهمية الموضوع وحساباته وضرورة الملم الدارس بذلك وبشكل تفصيلي وتطبيقي يضمن حسن معرفته وتطبيقه للعلاقات التي وردت في الشرح أدناه بعض الأمثلة التي تتبع خطوات الحل فيها تفصيلياً كنموذج يفاد منه في حسابات الـ (pH) المحاليل في مسائل أخرى .

مثال (1)

جد (pH) محلول يكون فيه تركيز الهيدروجين [H^+] مساوالى (4×10^{-5} مول / لتر) .

الحل :

(أ) $pH = -\log[H^+]$

أي أن $pH = -\log(4 \times 10^{-5})$

(ب) بموجب حسابات اللوغارتمات فان ذلك يعني بأن الـ :

$pH = -\log 10^{-5} - \log 4$

(جـ) من جدول اللوغارتمات العشرية :

$\log 10^{-5} = -5 , \log 4 = 0.602$

(د) بالتعويض عن مجاهيل الخطوة (ب) ينتج أن :

$pH = -(-5 + 0.602) = 5 - 0.602 = 4.398$

مثال (2) :

ماالتركيز لأيون الهيدروجين في محلول له $pH = 4.3$

الحل :

(أ) $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4\cdot3}$

(ب) وبموجب حسابات اللوغارتمات فأن الكسر العشري يجب أن يكون بعلامة موجبة ولذلك فأن ($-4\cdot3$) يجب أن تضاف لكسرها العشري واحد صحيح ويطرح من عددها الصحيح واحد صحيح . أي أن :

$[H^+] = 10^{-4\cdot3} = 10^{-1-4+1-0\cdot3}$.

$[H^+] = 10^{-5+0\cdot7}$

أو أن $[H^+] = 10^{-5} + 10^{0\cdot70}$

(ج) بالرجوع الى الجداول المقابلة للوغارتمات Antilogarithems يظهر لنا بأن القيمة المقابلة الى $5.0 = 10^{0.70}$

(د) بالتعويض ينتج أن :

$$[H^+] = 5 \times 10^{-5} M$$

مثال (3) :

ماتركيز أيون الهيدروجين (H^+) في محلول $5.643 = pH$

الحل :

يمكن حل هذه المسألة بشكل يختلف جزئيا لما في المسألة (2) لاعطاء الطالب الخيار في الطريقة التي يرغب باتباعها .

(أ) $pH = -\log[H^+] = 5.643$

$$\therefore \log[H^+] = -5.643$$

(ب) أن هذه القيمة يجب أن تكتب بالطريقة المتعارف عليها بحيث تحتوي عدد صحيحا سالبا وكسرا موجبا وهذا يتم بطرح واحد صحيح من العدد الصحيح واضافة واحد صحيح الى الكسر .

$$\therefore \log[H^+] = (-5 - 1) + (1 - 0.643)$$
$$= -6 + 0.357$$

(ج) بالرجوع الى جداول المقابلة للوغارتمات للقيمة (0.357) ومايساويها فأنها = 2.28

(د) وبالتعويض نجد أن :

$$[H^+] = 2.28 \times 10^{-6} M$$

مثال (4) :

احسب (pH) , (pOH) محلول تركيزه (0.002M) بالقياس لأيون الهيدروكسيد .

الحل :

$$[OH^-] = 0.002\,M = 2.0 \times 10^{-3}\,M$$

$$\therefore pOH = -\log[OH^-] = -\log 2.0 \times 10^{-3}$$
$$= -(-3 + 0.3)$$
$$= 2.7$$

وبما أن : $pH + pOH = pK_w$

$$\therefore pH + 2.70 = 14$$
$$\therefore pH = 14 - 2.70 = 11.30$$

مثـــال (5)

ما تركيز أيونات الهيدروكسيد في محلول له $pH = 10.15$

الحـــل :

$$pH + pOH = pK_w$$

بالتعويض :

$$10.15 + pOH = 14$$
$$pOH = 3.85$$

بما أن / $[OH^-] = 10^{-3.85}$

وباتباع نفس المعالجة التي حل بها السؤال (2) و (3)

$$\therefore [OH^-] = 10^{-3.85} = 10^{-4} \times 10^{-0.15}$$
$$= 10^{-4} \times \text{antilog}\, 0.15$$
$$\doteq 1.5 \times 10^{-4}\,M$$

مثال (6) :

أحسب (pH) و (pOH) محلول حامض الخليك الذي تركيزه (0.01M) ودرجة تفككه (12.5٪) .

(أ) بما أن درجة تأين أو تفكك حامض الخليك (12.5٪) لهذا فان تركيز أيون الهيدروجين وفقا للمعادلة ادناه سيكون كالتالي :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$\frac{12.3}{100} \times 0.01 = 0.125 \times 0.01 = 1.25 \times 10^{-3} M$$

(ب) بما أن :

$$pH = \log [H^+] = - \log (1.25 \times 10^{-3})$$

(جـ) وحيث أن (log 1.25) يساوي من الجداول (0.097)

$$\therefore pH = - (- 3 + 0.097) = 2.903$$

(د) لحساب تركيز أيون (OH^-) والـ (pOH) للمحلول من الممكن أن تستعمل طريقتين هما : -

باتباع نفس الطريقة التي تم وفقا لها حساب الـ (pOH) أي أن

$$pOH = - \log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

أو أن :

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

ولحساب [$O\bar{H}$] يمكن الافادة من معرفة تركيز الهيدروجين في الخطوة (أ) وكالتالي :

$$[H^+] [OH^-] = K_w$$

$$\therefore 1.23 \times 10^{-3} [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.25 \times 10^{-3}} = 8.75 \times 10^{-12}$$

$$pOH = - \log [H^+] = - \log 8.75 \times 10^{-12}$$

ومن الجداول فأن log 8.75 يساوي (0.942)

$$\therefore pOH = - (- 12 + 0.942)$$

$$= 11.058$$

2 ـ في الطريقة الثانية هذه يمكن اختصار عدد من الخطوات والحسابات بالافادة مما تم حسابه في الطريقة الاولى السابقة وذلك بتحديد (pH) و (pOH) المحلول ومن ثم تطبيق المعادلة :

$$pH + pOH = pK_w$$

وحيث ان $14 = pK_w$ وبتعويض قيمة (pH) أو (pOH) كما تم حسابها سابقاً يمكن حساب قيمة الاخر :

(i) pOH :

$$pH + pOH = pK_w$$

بالتعويض

$$2.903 + pOH = 14$$

$$\therefore pOH = 12.097$$

(ii) pH :

$$pH + pOH = pK_w$$

بالتعويض

$$pH + 11.058 = 14$$

$$\therefore pH = 2.942$$

ومن أستعمال الطريقتين في الحل يظهر واضحاً بأن الاختلافات في مجموع (pH) و(pOH) للمحلول الثابت هو أختلاف لايعتد به .

مثـال (7) :

ما قيم الـ (pH) لهيدروكسيد الصوديوم التي تراكيزها
0.1M, 0.01M , 0.001M

الحـل:

أ- بما ان هيدروكسيد الصوديوم من القواعد القوية فهي اذن قابلة للتأين بدرجة (100%) ولذلك فأن تركيز أيون الهيدروكسيد [OH^-] في المحلول يساوي التركيز المولي .

ب- حيث ان :

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$\therefore [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

جـ- بما ان :

$$pH = -\log [H^+]$$

$$\therefore a)\ [H^+] = \frac{10^{-14}}{1} = 10^{-14} \quad \therefore pH = -\log 10^{-14} = 14$$

$$b)\ [H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \quad \therefore pH = -\log 10^{-13} = 13$$

$$c)\ [H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \quad \therefore pH = -\log 10^{-12} = 12$$

$$d)\ [H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \quad \therefore pH = -\log 10^{-11} = 11$$

مثـال (8) :

ما تركيز أيون الهيدروكسيد لمحلول هيدروكسيد الصوديوم التي فيها (pH) يساوي (11).

الحـــل :

(أ) :

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$\therefore 11 = \log \frac{1}{[H^+]}$$

(ب) بأخذ قيمة العدد المقابل للوغاريتم للعدد (11) وجد أنها تساوي (1×10^{11}) وبالتعويض :

$$\therefore 1 \times 10^{11} = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{1}{1 \times 10^{11}} = 10^{-11}$$

(جـ) بما ان :

$$[OH^-][H^+] = K_w$$

وبالتعويض :

$$\therefore [OH^-] \times 10^{11} = 10^{14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{14}}{10^{-11}} = 10^3$$

أو

0.001M

مثال(9) :

ما (pH) حامض الخليك الذي تركيزه 0.1M اذا علمت بأن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحـــل :

أ- حيث ان الحامض من الالكتروليتات الضعيفة فان $[H^+]$ يعتمد على درجة تفككه .

ب- يمكن حساب قيمة . (pH) من القانون $\alpha = \frac{K_a}{M}$ حيث (M) تركيـز الحامض . وأن $[H^+] = M$ وبالتعويض ينتج :

$$\alpha = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$\therefore [H^+] = \alpha.M$$

$$= 1.3 \times 10^{-2} \times 0.1 = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1.3 \times 10^{-3})$$

$$= -(-3 + 0.127)$$
$$= 2.87$$

اسئلة وتمارين

1 - ما المقصود بعملية التأين ؟ ولماذا تتأين المواد اللاعضوية المذابة في الماء ؟

2 - ما أنواع المركبات المتأينة ؟ مثل لكل منها .

3 - ما أسس النظرية الأيونية لأرينيوس وماهي العوامل المؤثرة على درجة التأيـــن ؟

4 - ماهو الحامض ؟ وانواعه وماسبب الصفة الحامضية ؟

5 علل : -

أ) سلوك الماء في تفاعلاته المختلفة كحامض وفي اخرى كقاعدة ؟
ب) سلوك بعض المواد سلوك الماء في (أ) ومثل لها .
ج) الحامض المرادف والقاعدة المرادفة .
د) الحوامض والقواعد القوية والضعيفة .
هـ) أن القواعد القوية والحوامض القوية والاملاح الناتجة من تفاعلهما تتأين بدرجة (100) .
و) ازدياد قوة القاعدة المرادفة بانخفاض قوة الحامض المرادف .

6 - ميز بين التفاعلات المتجانسة وغير المتجانسة ومثل لكل منها ؟

7 - ما المقصود بتوازن التفاعل أو أتزانه ؟

8 - ما قانون فعل الكتلة وما علاقته بالتركيز المولي للمواد الناتجة والداخلة في التفاعل .

9 - ما ثابت توازن تفاعل تقترحه وما علاقة ذلك بقانون التوازن الكيميائي ؟ لمـــاذا يمثل توازن التفاعل عددا مجردا ؟

10 عرف مايلي : -

أ) الالكتروليتات الضعيفة والقوية
ب) الفعالية ومعاملة الفعالية
ج) التركيز الحقيقي والتركيز الظاهر
د) التفاعل المعكوس

11 - ماذا يعني ثابت تأين الماء وما الفائدة من معرفته ؟

12 - ما علاقة تركيز أيون الهيدروجين و (pH)المحلول في تمييز المحاليل الحامضية والقاعدية والمتعادلة ؟

13 - ما العوامل المؤثرة على سرعة تفكك مادة في محلولها ؟

14 - بماذا يتميز ثابت تأين القاعدة عن ثابت تأين الحامض وكيف تعرف كلا منهما .

15 - مالاسباب التي دفعت لاستعمال اللوغارتم السالب لكثير من الثوابت بما في ذلك تركيز أيون الهيدروجين .

16 - بين الصحيح من الخطأ فيما يلي واذكر الاساس العلمي الذي تثبت عليها اجابتك .

أ) أن تخفيف محلول لحامض ضعيف يؤدي الى تناقص تركيز الحامض غير المتحلل .

(ص)

ب) اذا خفف محلول لقاعدة ضعيفة فأن تركيز (OH^-) يتناقص .

(ص)

جـ) لاتكون قيمة (pH) لمحلول متعادل بدرجة (50°) مئوية مساوية الى (7) في حين أن قيمة (pH) للمحلول بدرجة (25°) مئوية مساوية الى (7)

(ص)

د) أن اضافة الماء المستمر لحامض (HCl) المؤدية الى تناقص تركيز الهيدروجين تدريجيا تجعل من المحلول المخفف الناتج في النهاية قاعديا .

الهيدروجين تدريجيا تجعل من المحلول المخفف الناتج في النهاية قاعديا .

(خ)

هـ) تتسبب اضافة (NH_3) لمحلول ما في انخفاض تركيزه

(خ)

و) من غير الممكن الحصول على قيمة لـ (pH) أقل من الصفر

(خ)

17 - ما الجواب الصحيــح .

(1) تؤدي اضافة هيدروكسيد الصوديوم الى محلول حامض الخليك الى :

أ) زيادة تركيز أيون الخلات ب) زيادة تركيز أيون الهيدروجين

جـ) زيادة تركيز حامض الخليك د) تناقص قيمة (pH)

(أ)

(2) عند مزج (0.1) مول من هيدروكسيد الصوديوم و (0.1)مول من حامــض الخليك ولتر من الماء يتكون محلول .

أ) حامضي ب) متعادل جـ) قاعدي

(جـ)

(3) أي من المواد الاتية لها أوطأ تركيز من أيون الهيدروجين .

أ) (0.2) مولاري حامض النتريــك .

ب) (0.2) مولاري من حامض الهيدروكلوريك .

جـ) (0.2) مولاري حامض الخليــك .

د) (0.2.5) مولاري خلات الصوديوم

(د)

(4) أن تركيز جزيئات الماء في جميع المحاليل المخففة .

أ)متساوي ب) غير متساوي

(أ)

(5) أي من المواد الآتية لها اعلى قيمة الى (pH) .

أ) 0.1M هيدروكسيدالصوديوم ب) 0.1M خلات الصوديوم

جـ) 0.1M امونيا د) 0.1M كحول أثيلي

(أ)

18 - ما تركيز أيون الهيدروجين المقابل لـ pH = 5.7 (2.0×10^{-6})

19 - ما (pH) محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.01 F .

(12)

20 اذا كان ثابت حامض البوريك $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$ فما (pH) محلول لـه تركيزه 0.12 F ؟

(4.08).

21 - اذا كان ثابت قاعدة هيدروكسيد الأمونيوم $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ فمـا (pH) محلولها الذي تركيزه 0.1 M.

(9.13).

22 - اذا علمت أن ثابت حامض الخليك $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ فما (pH) محلول له تركيزه 0.1M.

(3.87)

23 - ما تركيز أيون الهيدروكسيد لمحاليل هيدروكسيد الصوديوم اذا كان (pH) هذه المحاليل مساوياً (11) و (10) على التوالي .

(10⁴M . 10³ M).

24 - ما قيمة (pH) محاليل هيدروكسيد تراكيزها كالاتي 0.1 M ,0.01 M ,0.001 M

(11, 12, 13).

25 - ما (pH) حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي التراكيز التالية 1M , 0.1 M , 0.01M , 0.0003 M.

(3.523 , 2, 1, 0)

26 - ما تركيز أيون الهيدروجين H_3O^+ في المحاليل التي تكون فيها قيمة (pH) كالتالي : 5,1,0 .

(10^{-5}, 0.1,1 M L).

27 - أحسب

(أ) pH محلول تركيز الهيدروجين فيه 0.2 M

(1.7).

(ب) pH محلول تركيز أيون الهيدروكسيد فيه 0.0025M

(11.4).

(ج) تركيز $[H^+]$. $[OH^-]$ في ماء البحر الذي قيمته pH له = 8.3

$[H^+] = 5 \times 10^{-9}$ M, $OH^- = 2 \times 10^{-6}$M).

28 - جد $[H^+]$, pH محلول حامض الخليك الذي تركيزه 1.0M علما ان $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

$[H^+] = 4.2 \times 10^{-3}$, pH = 2.4).

29 - أحسب $[H^+]$ لمحلول HF تركيزه (0.1M) اذا علمت بأن ثابت الحامضية $K_a = 7.0 \times 10^{-4}$.

$(8.0 \times 10^{-3}\ M)$.

30 - لمحلول الامونيا الذي تركيزه (0.1M) وثابت قاعديته 1.8×10^{-5} جد .

أ- $[OH^-]$

(1.3×10^{-3}).

ب- $[H^+]$

(8×10^{-12}).

جـ- نسبة التأيـن

$(1.3\ \%)$.

الفصل الرابع

التحلل المائي للأملاح

المحاليل المنظمة

نظرية الدلائل (Theorv of Indicators)

لمعرفة نقطة التعادل أو التكافؤ أو ما يسمى بنقطة أنتهاء التفاعل ينبغي أستعمال بعض المواد الكيميائية او الاصباغ النباتية المختلفة التي تكون حساسة بحيث تعطي في المحاليل المختلفة الواناً معينة تتوقف على حالة تأينها تسمى بالدلائل ومفردها دليل Indicator وتستخدم في قياس الحموضة والقاعدية . وقديماً عرف منها عباد الشمس المستخدم في الكشف عن حموضة سائل أو قلويته . كما يمثل الكركم (Turmeric) الدلائل النباتية وهو اصفر اللون في الحوامض واسمر في القواعد . وفي العديد من الحالات يظهر واضحاً تغير لون مادة الجزر الملتصقة باليد متأثرة عند غسلها بالصابون .

ادت الدقة في العمل الى اكتشاف مواد أقتصادية أخرى تستخدم لهذه الاغراض بدلاً من النباتية . كما تم تحضير العديد من الدلائل المختلفة أو المحضرة تركيبياً (Synthetic) كالفينولفثالين والمثيل البرتقالي والمثيل الاحمر .

ومع ان الدلائل عرفت في التحليل الحجمي من قديم الزمان غير ان البحث فيها كان تجريبيا حتى نهاية القرن الماضي . ولم يمتد الى أساسيات التغييرات الفيزيائية - الكيميائية التي تحدث عندما يتم تغير لون الدليل . ولعل ذلك ناتج أصلاً من عدم توفر نظرية كيميائية تستطيع وبشكل عام ان تكون الأساس النظري للدليل بحيث تقدم نظرة عامة لكل المجاميع المختلفة من نتائج التجارب .

واستطاع اوسوالد (Ostwald) بعد مضي سبع سنين على نظرية أرينيوس (1887) . من وضع النظرية التأينية للدلائل التي اوضح بموجبها بأن هذه المواد سواء كانت نباتية أو تخليقية . ما هي الا قواعد ضعيفة أو حوامض ضعيفة . تختلف الوان جزيئات غير المتأينة منها عن الوان الأيونات الناتجة من تفككها .

وعلى سبيل المثال فان صبغة عباد الشمس - الليتموس - تحتوي نسبة معينة من الازوليتمك (Azolitmic) تكون فيه - وفقاً لهذه النظرية - جزيئته غير المتأينة حمراء اللون في حين تكون أيوناته زرقاء اللون .

واذا رمز لأي دليل حامضي بالرمز HInd ولايوناته بالرمز (Ind^-) فأن تأين أو تفكك صبغة عباد الشمس او الليتموس يمكن ان يمثل بما يلي : -

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^- \quad \dots (1)$$

أحمر ازرق

فاذا اذيبت هذه الصبغة في الماء فان جزيئاتها غير المتفككة تتواجد سوية مع أيوناتها وبآن واحد ينتج عنه أعطاء المحلول - الصبغة - اللون البنفسجي الذي هو وسط بين

اللونين الاحمر والازرق . غير ان اضافة قطرة من حامض – مثلاً (HCl) – فان تأين الاخير سيزيد من تركيز (H^+) الكلي للتفاعلين (1) ، (2) مما يؤدي الى انحراف التفاعل المعكوس (1) باتجاه اليسار .

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \quad \ldots (2)$$

أي أن كميات اكبر من (H^+) ستتحد مع الأيون السالب للدليل (Ind^-) الموجود في المحلول مسببة انحراف التفاعل (1) نحو اليسار – وفقاً لقاعدة لوشاتلية – مما يؤدي الى زيادة تركيز الجزيئات غير المتفككة للصبغة ولهذا يكون لونها في المحلول الحامضي احمر . وعلى العكس من ذلك فان اضافة قطرة من قاعدة للمحلول المحتوي صبغة عباد الشمس فأن تأين القاعدة كما في التفاعل (3) سيتسبب في اتحاد أيون

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \quad \ldots (3)$$

الهيدروكسيد مع ايون الهيدروجين الناتج في التفاعل (1) مسببا انخفاضا في تركيزه مما يؤدي الى تفكك جزيئات اخرى من الصبغة وبالتالي زيادة تركيز (Ind^-) في المحلول ولهذا يكون لون صبغة عباد الشمس في الوسط القاعدي أزرقا .

وبنفس الاسلوب يمكن ان يفسر تغير لون الدلائل القاعدية فلو رمز الى الجزيئات المتفككة بالرمز ($IndOH$) وأيونها الموجب بالرمز (Ind^+) لاصبح بالامكان التعبير عن تأين هذه الدلائل كالمثيل البرتقالي (methyl orange) باعتباره قاعدة عضوية – بالمعادلة التالية :

$$IndOH \rightleftharpoons Ind^+ + OH^- \quad \ldots (4)$$

أصفر   أحمر

أن أضافة المثيل البرتقالي الى حامض يسبب اتحاد أيون (H^+) الناتج من تأينه كما في المعادلة (2) مع أيون الهيدروكسيد الناتج من تفكك الصبغة لتكوين جزيئات الماء وبذلك ينشط التفاعل (4) باتجاه اليمين فيقل تركيز جزيئات المثيل البرتقالي غير المتفككة ($IndOH$) مصحوبا بزيادة تركيز ايونها الموجب (Ind^+) فيكون لون الصبغة في المحيط الحامضي أحمر . أما اضافة المثيل البرتقالي الى قاعدة فان الوفرة في تركيز أيون الهيدروكسيد الناتج من تأين القاعدة كما في التفاعل (3) تتسبب في اتحاده مع الأيون الموجب (Ind^+) وبذلك ينشط التفاعل (4) بالاتجاه نحو اليسار مما يعطل تأين الدليل فيكون لون الصبغة في المحلول القاعدي أصفر .

ويعكس ماتظهره صبغة عباد الشمس من لونين مختلفين لجزيئاتها المتأينة وأيوناتها – كما فصل سابقا – فأن بعض الدلائل كالفينولفثالين تكون ذات لون واحد بسبب من أن

لاحدى صيغها لون في حين أن صيغتها الاخرى عديمة اللون . ومثل هذا واضح للفينولفثالين الذي يكون عديم اللون في المحاليل الحامضية . واحمر وردي في المحاليل القلوية . ولأن هذا الدليل حامض ضعيف فأن جزيئاته غير المتأينة هي الغالبة في الوسط الحامضي . بينما تكون أيوناته هي الغالبة في الوسط القاعدي كما موضح في المعادلة التالية :

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

عديم اللون   أحمر وردي

أن الاستدلال على نقطة انتهاء التفاعل بين حامض وقلوي قد اضيف لأحدهما قطرة أو أكثر من الدلائل التي تحدثنا عنها . يكون بالتأكيد ناتج من التحول في لون الدليل المعنى في المحلول القاعدي أو الحامضي أو المتعادل وبالعكس . واضح من هذه النظرية أن كمية الدليل المستعملة في أية عملية يجب أن تكون أقل مايمكن حتى لايؤثر كثيرا عن تركيز أيونات المحلولين المقاسين عما يلزم لمجرد تمييز اللونين .

أن النظرية الأيونية للدلائل تفسر بسهولة ويسر - كما يظهر - جميع التغيرات في ألوان الدلائل عند اضافة الحوامض أو القواعد الى محاليلها اضافة الى انها تعطي تفسيرا كميا وهي ميزة مهمة لا ينبغي تجاهلها .

على أن التعمق في الدراسات واجراء الكثير من التجارب وما تم من اكتشافات اظهرت وبشكل واضح عدم صحة هذه النظرية تماما . حيث تبين بأن ألوان المركبات العضوية يعتمد على تركيب جزيئاتها . ومن هنا فان التغير في لون الدليل في المحاليل الحامضية أو القاعدية وحتى المتعادلة انما يحدث كنتيجة لاعادة الترتيب الداخلي المؤدي لتغير بنية الدليل وقد ادى هذا الاستقصاء والبحث لظهور نظرية جديدة تعرف باسم نظرية الكروموفور Chromophor theory

وقد جاء أصل التسمية من حقيقة أن تغير لون المركب العضوي يعزى لوجود مجموعات ذرية معينة وهو ما يعرف بالجذور (Radicals) أو مجاميع لأواصر مزدوجة تعرف باسم الكروموفورات (Chromophores) التي تشمل مجموعة النترو $= \overset{|}{N} \rightarrow 0$ التي يمكن أن تتحول الى مجموعة $HO - \overset{\|}{N} \rightarrow 0$. ومجموعة الآزو (Azo) $-N=N-$ التي تتحول عند ظروف معينة الى مجموعة $-NH-N=$. ولعل مجموعة الكوينويد (Quinoid group) الذي يتكون من مجموعة البنزويد (Benzoid group) من أهم الكروموفورات المعروفة وبالاضافة لما ذكر فأن مجاميع

" مجموعة الكوينويد " " نواة البنزين "

الكروموفورات تتضمن اعادة ترتيب عدد من مجموعات الكاربونيل$C=O$ او الأواصر المزدوجة القريبة من بعضها البعض ...الخ . وقد اظهرت الدراسات بان لون المركبات العضوية - الدلائل - تتأثر أيضا بوجود انواع اخرى من المجموعـــات تعـــرف بالاوكسوكرومات (Auxochromes) التي تختلف عن الكروموفورات بكونها تعطي لوحدها لونا للمركب ولكنها تزيد في تأثير الكروموفورات وتعمق اللون الناتج بواسطتها لوجودها معها . وتعتبر مجاميع $-OH$, NH_2 , OCH_3 , $-N(CH_3)_2$ و $-N(C_2N_5)_2$ ....الخ من أهم الاكسوكرومات المعروفـــة .

تفسر نظرية الكروموفور التغير في لون الدليل بكونه نتيجة لتشابه المكونات مع اختلاف التركيب المؤدي لاختلاف الصفات . التي تتم كنتيجة لاعادة تنظيم المجاميع داخلياً بما يسبب تغيراً في تركيب الدليل . أن تغير اللون يأتي نتيجة لاعادة ترتيـب المجاميـع (Regrouping) بما يؤدي الى تكوين أو اختفاء المجاميع التي توثر فـي اللـــون (الكروموفورات والاوكسي كروموفورات) . ومن الضروري ملاحظة أن التبدل الداخلي للدلائل المتشابهة التكوين والمختلفة التركيب والصفات انما هو تفاعل عكوس لصيغتي بنية الدليل تعرف بالـ(تتمرة Tautamerism) وتدعى أيا من صيغتي الدليل باسم (التتومر Tautamers) . وبموجب هذه النظرية فأن أي دليل متعادل يحتوي على صيغتين تركيبيتين مختلفتين عن بعضهما في اللون وفي حالة التوازن .

أن فعل البارانتروفينول (P - Nitrophenol) كدليل بسيط قياساً للدلائل الأخرى يمكن أن يكون مثالاً لأيضاح هذه النظرية . فالصيغتين التركيبيتين المترادفتيـن المتعادلتيـن هما :

O ← N = O ← O ← N − OH

O H O

عديم اللون أصفر اللون

ويظهر من المخطط التوضيحي بأن الصيغتين التوتامرتيين لهذا المركب ناتجة من انتقال ذرة الهيدروجين (كما تشير لذلك الخطوط المنقطعة) من احدى مجموعات الهيدروكسيل الى اوكسجين مجموعة النتروبما يؤدي الى تحول الآصرة المفردة (Single bond) التي تصل ذرات عناصر الأوكسجين والنيتروجين وتلك التي في حلقة البنزين الى آصرة مزدوجة (double bonds) مما يؤدي لأعادة ترتيب الأواصر المزدوجة في نواة البنزين متحولة الى نواة الكوينويد وهي السبب في تغير لون الدليل من عديم اللون الى أصفر في المحلول القاعدي . غير أن التوازن بين التركيبين المتشابهين سينشط باتجاه اليسار وبالتالي سيكون الدليل عديم اللون في المحلول الحامضي . ويتم على نفس الأساس السابق تفسير التغير في ألوان الدلائل الأخرى المستعملة في المحاليل المتعادلة أو الحامضية أو القاعدية .

ووفقاً لهذه النظرية فأن تفسيراً لتغير لون الدليل قد قدم شبيها لما سبق . كما يتبين لاول وهلة وكأن النظرية الأيونية على عكس النظرية الكروموفورية . غير انهما في الواقع يتفقان مع بعضهما وبشكل جيد لأنهما يشيران الى أن التغير في لون الدليل متلازم أومترابط مع التغير في تركيبه . فالنظرية الأيونية تجيب عن أسباب تغير لون الدليل عند اضافته للمحلول القاعدي أو الحامضي بتغير تركيبه وذلك لأن احد الأشكال المتشابهة التوتامرية للدليل في حالته المتعادلة أما أن تكون حامض ضعيف أوقاعدة ضعيفة أومادة أمفوتيرية (Amphoteric) في آن واحد ففي حالة البارانتروفينول فأن التوتامرك الأصفر حامض ضعيف أن هذا يظهر لنا واضحاً فيما لو لاحظنا أن مجموعة الهيدروكسيل (OH –) في جزيئة التوتامرك هي جزء من المجموعة أي

$$O \leftarrow \overset{\overset{O}{\|}}{N} - OH$$

أنها مرتبطة بذرة النتروجين المؤكسدة كما هو الحال في جزيئة النيتريك $O \leftarrow \overset{\overset{O}{\|}}{N} - OH$ أومجموعة النتروز O = N – H الحامضية . وعلى ذلك فأن التشابه البنائي يجب أن يصاحبه تشابه في الصفات ولذلك كان للمركبات الثلاثة صفات حامضية لأن ذرة الهيدروجين بأستطاعتها الأنفصال عن مجموعة الهيدروكسيل (OH –) على شكل أيون الهيدروجين (H^+) في المحاليل المائية . وتبعاً لذلك ففي حالة محلول البارانتروفينول سيكون هناك توازنين أو تعادلين احدهما (I) بين صيغتين تركيبتين (Two Tautamers) وتوازن تفكك جزيئة الدليل (II) كالتالي :

$$O\leftarrow N=O \qquad O\leftarrow N-OH \qquad O\leftarrow N-O^-$$

$$\text{(C}_6\text{H}_4\text{)OH} \underset{(I)}{\rightleftarrows} \text{(C}_6\text{H}_4\text{)=O} \underset{(II)}{\rightleftarrows} H^+ + \text{(C}_6\text{H}_4\text{)=O}$$

عديم اللون   أصفر   أصفر

أن وجود هذه التوازنات تجعل من السهل تفهم العلاقة بين التفاعل الجاري في المحلول ولون دليل معين . فعلى سبيل المثال اذا كان دليل البارانتروفينول للون اصفر فأن نسبة عالية جدا من الدليل تكون على شكل الأيون السالب (C) الذي هو في حالة توازن تام مع كمية صغيرة من الجزيئات غير المتفككة للتوتامر (B) في المحلول . في حين أن الأخير في توازن مع الصيغة التركيبية – التوتامر – (A) . فاذا ما اضيف حامض الى المحلول فأن التوازن (II) سينشط باتجاه اليسار بمعنى أن معظم الأيونات السالبة للدليل ستتحد مع أيونات (H^+) الناتجة من الحامض لتكوين جزيئات غيرمتفككة من التوتامر (B) . أن هذا التحول ذاته غير مصحوب بتغير اللون لأن هذه الأيونات والجزيئات هي ذات تراكيب متطابقة تماما ولهذا وجب أن تكون بالوان متطابقة . ومع ذلك فأن زيادة تركيز التوتامر (B) سينشط التوازن (I) القائم بين الشكلين المتشابهين للدليل المعني . وهكذا فان اللون الاصفر للتركيب (B) يتحول الى عديم اللون بموجب التركيب (A) ولذلك يكون المحلول عديم اللون . وعلى عكس ذلك فان اضافة قاعدة لمحلول البارانتروفينول العديم اللون يؤدي الى التخلص من أيوناتها الحامضية (H^+) وانحراف التوازن (I) ومن ثم التوازن (II) نحو اليمين وبالنتيجة فأن الجزيئات ذات الصيغة (A) تكاد تختفي من المحلول بنفس الوقت الذي يزداد فيه تركيز (C) وبذا يكون لون المحلول اصفر . ولأن توازن تفكك الدليل يتبعه ذاتياً تكون الصيغتين التركيبتين . لذلك فان تغير لون الدليل لا يتم بشكل سريع بالكفاية اللازمة لذلك . وتمثل هذه الحقيقة برهان قاطع للعلاقة التامة المتبادلة بين تغير اللون مع تبدل تركيب الصيغة التركيبية ذات العلاقة . ومن هنا يتحتم أن تستعمل في التحليل الكمي تلك الدلائل التي يتغير لونها بسرعة فقط . كما يظهر بأنه ومع التقدم العلمي اندمجت النظريتين الأيونية والكروموفورية باسم النظرية الأيونية الكروموفورية للدلائل .

ومع أن الحديث عن صبغة عباد الشمس والمثيل البرتقالي والفينولفثالين تماما وبرموز عامة لتسهيل تفهم النظرية الأيونية لتفسير عملها كدلائل للمحاليل ذات العلاقة غير أن من الافضل في هذا المسار التطرق اليها بشيء من التفصيل .

أ) الفينولفثالين Phenolphthalein :-

يمثل الفينولفثالين احد الدلائل الحامضية الذي تعاني فيه احدى نوى البنزين الثلاث في جزيئته تغيراً يؤدي لترتيب الكوينويد (quinoid) وتأخذ التوازنات التالية موقعها في المحلول كنتيجة للتفاعلات القائمة ادناه :

O=C−O

عديم اللون

Colourless

COOH

Red احمر

$\rightleftarrows H^{+} +$

COO^{-}

احمر

Red

تتسبب اضافة القاعدة (OH^{-}) الى المحلول في تنشيط التوازن نحو اليمين مؤدياً الى تغير في اللون . يستعمل محلول الفينولفثالين بتركيز (0.1% و 1%) في (50%) من الكحول .

ب) المثيل البرتقالي methyl Orange

تصنف هذه الصيغة كدليل قاعدي ولكن الاصح أن تصنف بأعتبارها امفوتيرية لاحتواء جزيئتها على الجذر الحامضي (SO_3H) اضافة الى المجموعة القاعدية $-N(CH_3)_2$. وعلى ذلك فان تفككها في المحلول يعطي أيون أمفوتيري (حامضي وقاعدي) يحمل شحنة موجبة وشحنة سالبة في وقت واحد . تتفاعل مع ايونات (OH^{-}) مسببة تغيراً في بنية الدليل يصحبها تبدل لونه من الاحمر الى الاصفر .

$(H_3C)_2N^{+}=$ ... $=N-NH-$ ... COO^{-} $+ OH^{-} \rightleftarrows$

احمر

Red

$\rightleftarrows (H_3C)_2N-$ ... $-N=N-$ ... COO^{-} $+ H_2O$

اصفر

Yellow

اما اذا كان المحلول حامضياً فأن تركيز الايونات الامفوتيرية هذه يزداد وعندها يصبح لون المحلول أحمراً وهوما عبر عن هذه التغييرات بالتفاعل السابق .

ج) المثيل الاحمر Methyl Red

تعتبر هذه الصيغة من الدلائل القاعدية ويتم التغيير في لونها بطريقة مشابهة للتغيرالحاصل في صيغة المثيل البرتقالي أي أن الايونات الامفوتيرية يزداد تركيزها عندما يكون المحلول حامضياً أو يصبح حامضياً وعندها يكون لونه أحمراً . غير ان اضافة القاعدة تحول المحلول ليصبح قاعدياً لذا فان آيونات الهيدروكسيد (OH^-) تتفاعل مع الأيونات الامفوتيرية فيصبح لون المحلول أصفراً وفقاً للتفاعل :

$$(H_3C)_2\overset{+}{N}=C_6H_4=N-NH-C_6H_4-SO_3^- + OH^- \rightleftharpoons$$

أحمر Red

$$\rightleftharpoons (H_3C)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-SO_3^- + H_2O$$

أصفر Yellow

د) صبغة عباد الشمس Litmus

تنتج هذه الصبغة من وجود جزيئات ليشن (Lucca musci) Lichen والجزء الفعال منها هوحامض الازوليتملك الذي يحتوي صبغة الليتموس بنسبة (4 - 5 %) وهو حامض غير معروف التركيب حالياً . وهو حامض غير معروف التركيب حالياً . ومن أجل تحضير محلول الليتموس تجارياً تعامل صبغة عباد الشمس مع الكحول بنسبة (80%) مع التسخين لغرض استخلاص جميع الشوائب الملونة ثم تغلي البقايا (Residue) مع الماء حيث يكون المحلول المائي للمستخلص كدليل .

- مدى استعمال الدلائل :

تتغير الوان الدلائل بتغير الوسط الذي تكون فيه . كأن يكون حامضياً (أي هناك زيادة في تركيز أيونات (H^+) اوقاعديا زيادة تركيز أيونات الهيدروكسيد (OH^-) ولا يتم توفر أياً من الوسطين الا بأضافة أيونات (OH^-) أو (H^+) الى محاليل هذه الدلائل وتسبب هذه الاضافة تغيراً في (pH) المحلول .

ومن هنا يصبح ممكنا تسميتها بدلائل الـ (pH) . أن العلاقة بين لون دليل الـ (pH) و (pH) المحلول يمكن تفسيره وفقا للنظرية الأيونية – الكروموفورية للدلائل التي ينتظم بموجبها نوعين من التفاعلات المتوازنة في محلول الدليل الحامضي كالتالية : –

$$HInd^{\circ} \underset{}{\overset{I}{\rightleftharpoons}} HInd \underset{}{\overset{II}{\rightleftharpoons}} H^{+} + Ind^{-}$$

حيث تمثل (HInd) و (HInd) الصيغ التركيبية المتبادلة (Tautameric Forms) الاخرى وتمثل ($HInd^{-}$) الأيونالسالب آلناتج من تأين الصيغة الاخيرة . ولأن صيغة جزيئات الدليل في الوسط الحامضي القوي تكـــون كليا على شكل (HInd) وبصيغة الأيون السالب (Ind) في المحاليل القاعدية القوية . لهذا فان بالامكان تسمية الصورة الاولى بالصيغة الحامضية في حين تكون الصورة الثانية هي الصيغة القاعدية . وبتطبيق قانون فعل الكتلة في حالتي التوازن (I) و (II) اعلاه نحصل على :

أ) أن ثابت توازن الصيغتين التركيبيتين K_{taut}

$$K_{taut} = \frac{[\,HInd\,]}{[\,HInd''\,]}$$

ب) أن ثابت التفكك K_{diss}

$$K_{diss} = \frac{[\,H^{+}\,][\,Ind^{-}\,]}{[\,HInd\,]}$$

وبضرب المعادلتين ببعضهما ينتج بأن :

$$K_{taut} \,.\, K_{diss} = \frac{[\,H^{+}\,][\,Ind^{-}\,][\,HInd\,]}{[\,HInd\,][\,HInd\,]}$$

وباختزال الحدود المتشابهة والتعويض عن حاصل ضرب الثابتين بثابت واحد يرمز له بـ (K) ينتج أن :

$$K = \frac{[\,H^{+}\,][\,Ind^{-}\,]}{[\,HInd\,]}$$

أي أن :

$$K = \frac{[\,H^{+}\,] \,.\, C_{b}}{C_{a}} \qquad \ldots (1)$$

حيث (C_b) و (C_a) صيغتا الدليل القاعدية والحامضية على التوالي .
كما أن (K) تمثل ثابت تفكك الدليل الظاهري . وممن الممكن اشتقاق المعادلة (1) باستعمال النظرية الأيونية للدلائل غير أن الاختلاف الوحيد سيكون على اساس أن ثابت التفكك (K) سيتمثل بالقيمة الحقيقية وليس الظاهرية للكاشف . ومن المعادلة (1) يستنتج أن :

$$[H^+] = K \frac{C_a}{C_b}$$

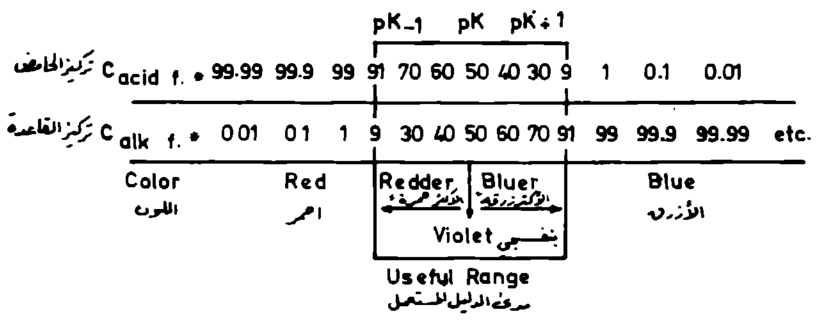
وعليه فأن :

$$-\log [H^+] = -\log K - \log \frac{C_a}{C_b}$$

أو أن :

$$pH = pK - \log \frac{C_a}{C_b} \qquad \ldots (2)$$

ويظهر أن العلاقة (2) تمثل المعادلة الاساس في نظرية الدلائل حيث تعبر عن العلاقة بين لون الدليل وحامضية المحلول فبأضافة عدة قطرات من الدليل لمحلول قيمة حامضيته (pH) ثابتة . فان النسبة $\frac{C_a}{C_b}$ المقابلة للـ (pH) ستكون ثابتة يعتمد عليها لون الدليل . وبما أن قيمة (pK) الدليل ثابتة لأي كاشف (بدرجة حرارة ثابتة) فان ذلك يعقبه من المعادلة (2) بان أي تغيير في حامضية (pH) المحلول يجب ان تغير النسبة $\frac{C_a}{C_b}$. ولأن قابلية العين البشرية لتمييز الالوان محدودة لانها لا تلاحظ أو تكشف لون احدى صيغ الدليل سوية مع الالوان الاخرى اذا كان تركيز الصيغة الاولى تمثل $\frac{1}{10}$ تركيز الاخريات . وتبعا لهذا فأن التغيير في لون أي دليل لا يتم مع أي تغيير في (pH) المحلول وانما يتم ضمن حد معين أو حدود معينة من الحامضية (الـ pH) المعروفة باسم الحدود النافعة لتغيير لون الدليل وهذه تظهر واضحة من الجدول التالي : –



– تغير لون الدليل بتغير (PH) المحلول

أن ما يظهره الجدول من بيانات مبني على حقيقة كون أن الجزيئات غير المتفككة من الدليل الحامضية ($HInd^o$) حمراء اللون (كما في صيغة عباد الشمس) في حين أن الصيغة القاعدية (الأيونات السالبة Ind^-) زرقاء اللـون .

لنفترض الآن بأن تركيز أياً من الصيغتين في محلول ما متساوي وتمثل كل واحدة (50%) من القيمة الكلية لتركيز الدليل عندها فإن لون المحلول سيكون بنفسجي (ازرق + احمر = بنفسجي) . ويضل السؤال الآن بأي (pH) يظهر اللون؟ إن الاجابة عن ذلك بسيط يمكن حسابه من تطبيق المعادلة (2) وبالتعويض عن قيمها ينتج أن :

$$pH = pK - \log \frac{50}{50}$$
$$= pK - \log 1 = pK$$

أي أن اللون البنفسجي الاوسط سيظهر في المحلول عندما تكون قيمة (pH) فيه مساوية لقيمة (pK) للدليل . وعلى سبيل المثال اذا كانت قيمـة (K) للدليـل تسـاوي (2.5×10^{-6}) عندئذ فـأن :

$$pH = pK = -\log(2.5 \times 10^{-6})$$
$$= -(0.4 - 6)$$
$$= 5.6$$

واذا افترض بان (pH) المحلول قد خفف تدريجيا بأضافة بعض الحوامض فـأن التوازن بين صيغتي الدليل ينحرف نحو الجهة التي تتسبب في زيادة تركيز الصيغـة الحامضية (C_a) له يقابل ذلك انخفاض في تركيز الصيغة القاعدية (C_b) . فاذا ما تجاوز تركيز (C_a) من(50٪)الى (91٪) فان تركيز الصيغة القاعدية ينخفـض من(50٪)الى (9٪) وفي هذه الحالة تكـون :

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{91}{9} \simeq 10$$

ولأن العين المجردة لا تستطيع أن تميز اللون الازرق بالنسبة للصيغة القاعدية المنخفضة للدليل . فان المحلول يظهر بلون احمر أي أن هذا اللون يظهر فـي :

$$pH = pK - \log \frac{91}{9} = pK - \log 10 = pK - 1 = 4.6$$

أن اضافة أية كمية اخرى من الحامض تتسبب بتغير اضافي في لون المحلول لا يمكن أن تلحظه العين المجردة بحيث أن اللون الازرق للصيغة القاعدية للدليل لن يصبـح بالامكان ملاحظته عندما يكون تركيزها مساوٍ الى $\frac{1}{10}$ تركيز (C_a)(أي عندمـا

وعليه فعندما يكون($pH < pK-1$) ولو كان ذلك في ($pH = pK-1 = 4.6$, تراكيز واطئة للصيغة القاعدية فان وجودها لن يؤثر على اللون . لوحظ التأثير عند اضافة القاعدة الى المحلول البنفسجي للدليل . في هذه الحالة ينحرف التوازن بين صيغتي الدليل بحيث يتسبب في زيادة تركيز الصيغة القاعدية (C_b) يقابلها انخفاض في تركيز الصيغة الحامضية (C_a) الى أن يصل تركيز الاول الى(91 %) والثاني (9 %) عندها تصبح قيمة $\frac{C_a}{C_b} = 0.1$ وعندها يزداد لون المحلول زرقه بحيث يصل حده الاعلى عندما تكون (C_b) العلاقة :

$$pH = pK - \log \frac{91}{9} = pK - \log 0.1 = pK + 1$$

ومهما تكن اضافة القاعدة للمحلول اكثر فسيبقى لونها ازرق كما هو وكما لو كان عندما يكون الـ($pH = 6.6$) للمحلول . ومن هنا يظهر لنا بوضوح بأن الحدود النافعة للدلائل تنحصر بزيادة أو نقصان (1) عن قيمة (pK) العائدة له .

أو أن :

$$pH = pK \pm 1$$

أي أن :

مدى استعمال الـ $pH = pK \pm 1$

ويتضح تطبيق ذلك على سبيل المثال . فيما لو أخذ بنظر الاعتبار ثابت تأين الفينولفثالين وهو (10^{-9}) . أن قيمة الثابت توضح بشكل قاطع بأن استعمالات هذا الدليل يجب أن لاتتجاوز حدود حامضية المحلول ($pH = 8-10$) وهو واقع الحال الذي تلاحظ فيه الصيغة الحامضية غير الملونة للدليل لغاية $pH = 8$ أي أن الدليل في المحلول أو المحلول ككل عديم اللون . في حين يظهر لون الدليل احمراً (يكون المحلول قاعديا) اعتباراً من ($pH = 10$) فأعلى وبين قيمة الدليل الحامضي ($pH = 8-10$) فأن اللون يتبدل تدريجيا ليصبح احمر براق . وشبيها لما تقدم فأن كاشف الفينول الاحمر phenol Red ($K = 6.3 \times 10^{-9}$) وقيمة($pK = 7.2$) فأن مدى استعمالها يجب أن يكون محصوراً بين (6.2) و (8.2) وهي في الواقع تستعمل في حدود اضيق ($pH = 6.4-8$) لأن العين أقل حساسية لتمييز لون الدليل ولهذا لا تحدد الالوان صيغة واحدة .

وفي حالة المثيل البرتقالي . ولأن تمييز العين البشرية لأي من صيغتي المركب لايمكن أن يتم الا اذا كان تركيزه (1 / 4) من تركيز الصيغة الاخرى . لذلك فأن مدى استعمال هذه الصيغة ضيق جدا لا يتجاوز حدود ($pH = 3.4 - 4.4$) .

أن العديد من الدلائل معروفة كما أن ثوابت تأينها محسوبة بدقة . ولهذا السبب فأن من السهولة معرفة المدى الذي يمكن أن يستعمل فيه الدليل وحامضية المحلول المستعمل فيه الدليل بمداة الاعلى والادنى بين(pH = 0–12)وهو ما يوضحه الجدول (15) وعلى ذلك فان اختيار الدليل المناسب في عملية التسحيح بين حامض وقاعدة معينين يعتمد كما مبين في اعلاه على القيمتين التاليتين :

1 - تركيز أيونات الهيدروجين [H^+] (أي pH المحلول)الذي يتحول عنده لون الدليل .

2 - تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول الناتج من اضافة مقدارين متكافئين من الحامض والقاعدة المعينين .

جدول رقم (15) مديات أهم دلائل الpH

الدليل	نوع المذيب	التركيز	صيغة الدليل	اللـــــون		مدى استعمال الـ pH
				الصيغة الحامضية	الصيغة القاعدية	
الاليزارين الاصفر	المـــاء	0.1	حامضي	اصفر	بنفسجي	12 10.1
ثيمولفثالين	90٪ كحول	0.1	=	عديم اللون	أزرق	10.5 - 9.3
فينولفثالين	60٪ =	1، 0.1	=	=	احمر	10.0 - 8.0
كريسول الارجواني	20٪ =	0.05	=	أصفر	ارجواني	9.0 - 7.4
المتعادل الاحمر	60٪ =	0.1	قاعدي	أحمر	أصفر بني	8.0 - 6.8
الفينول الاحمر	20٪ =	0.1	حامضي	اصفر	احمر	8.0 6.4
ازرق البروموثيل	20٪ =	0.05	=	=	ازرق	7.6 - 6.0
عباد الشمس	المـــاء	1.0	=	احمر	=	8.0 - 5.0
المثيل الاحمر	26٪ كحول	0.2 ، 0.1	قاعدي	=	اصفر	6.2 4.2
المثيل البرتقالي	الماء	0.1	=	=	=	4.4 - 3.1
البروموفينول الازرق	=	0.1	حامضي	اصفر	ازرق	4.6 - 3.0
ثرويولين	=	0.1 ، 0.1	قاعدي	احمر	اصفر	3.2 - 1.4
كريستال البنفسجي	=	–	–	اخضر	بنفسجي	2.0 - 0.0

أوماء مع (5.7) مل من (0.05N) لمحلول (NaOH) لكل (100) ملغم من الدليل

أوماء مع (3.2) مل من (0.05N) لمحلول (NaOH) لكل (100) ملغم من الدليل

منحنيات التعادل Neutralisation Curves

(أهميتها ، حسابها ، واختيار الدليل المناسب)

أن معرفة نقطة انتهاء التفاعل بين المحلول القياس المضاف من السحاحة والمسمى الساحوح (titrant) وحجم معين من المحلول المجهول المعروف بالمسحوح (titrand) في عملية التسحيح (titration) يتطلب كما ذكر تغيرا مفاجئاً في لون الدليل المستعمل للكشف عن هذه النقطة التي لايشترط أن تكون مساوية لنقطة التعادل النظرية بدليل أن اضافة مكافيء واحد من حامض الخليك الى مكافيء واحد من هيدروكسيد الصوديوم . ينتج عنه ملحا لخلات الصوديوم يتحلل مائيا مكونا محلولا قاعدي التأثير. أي أن (pH) المحلول الناتج عن التسحيح أكثر من (7) وهي قيمة تزيد على القيمة التي يجب أن يكون عليها (pH) المحلول عند نقطة التعادل النظرية المساوية لقيمة (pH) الماء النقي أي (7) . وشبيها لهذا فأن المحلول الناتج من تعادل (NaOH) و (HCl) حامضي التأثير . أي أن قيمة (pH) المحلول أقل من (7) .

ومن هنا تتضح أهمية اختيار الدليل المناسب الذي سيتغير لونه عندما تصل قيمة (pH) المحلول الناتج عن التسحيح عند نقطة التعادل النظرية الى القيمة الخاصة بالمحلول المائي للملح المتكون . ويتم هذا الاختيار بمعرفة مدى (pH) المحلول الذي يتم فيه التفاعل المصاحب لتغير لون الدليل . ويسمى المنحني البياني الممثل لعلاقة تغير (pH) المحلول بتغير حجم الساحوح المضاف خلال عملية المعايرة بمنحني التسحيح . ومع أن هناك أنواع مختلفة لمنحنيات التعادل فأن مايهمنا منهاتلك التي تنتج من التفاعلات الحامضيه — القاعدية .

أن منحنيا لمثل هذا النوع يمكن ان نحصل عليه تجريبيا أو (عمليا) باستعمال مقياس الـ (pH) وتحديد قيمها خلال عملية التسحيح باضافة حجوم مختلفة من الحامض للقاعدة أو حساب هذه القيم نظريا بمعرفة أو تحديد حجم الحامض أو القاعدة المضافة والتراكيز الاولية للمواد المتفاعلة (اضافة لثوابت تأينها) .

واعتمادا على التقسيمات التي صنفت اليها التفاعلات الحامضية — القاعدية فسيتم التعامل مع أربعة من انواعها :

أ) معايرة الحوامض القوية بقواعد قوية :

Titration of strong acids with strong bases .

بما أن الحوامض القوية والقواعد القوية تتاين في المحاليل المائية تأيناً كاملا (100٪ تقريبا) . لهذا فأن تركيز أيون الهيدروجين يساوي تركيز أيون الهيدروكسيد للحوامض والقواعد التي نتجت عنها . وبالتالي فأن معايرة حامض قوى مع قاعدة قوية مع عدم وجود مذاب آخر في المحلول تمثله المعادلة :

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons HOH$$

وفي درجة حرارة الغرفة وعند نقطة التعادل تكون قيمة (pH) المحلول (7) أن كان الماء نقيا جدا . وأن كانت محاليل الحوامض القوية والقواعد القوية المتفاعلة غير مخففة جدا فأن حسابات قيم الـ (pH) لمعايرة فرضية لهما (بالعلاقة للحجم المضاف من احدهما لحجم ثابت) بسيطة يمثلها دائما الشكل أو مع انعطاف حاد Break عند نقطة التعادل .

ومن معادلة تفاعل أيوني الهيدروجين والهيدروكسيد السابقة يتضح بان زيادة تركيز أيون الهيدروكسيد باضافة (0.1N NaOH) للمحلول يسبب بانخفاض تركيز أيون الهيدروجين ليصبح (10^{-13}) . في حين أن اضافة (0.1N HCl) يجعل تركيز أيون الهيدروكسيد مساويا (10^{-13}) باعتبار أن ناتج تأين الماء ثابت قدره (10^{-14})

يمكن الحصول على منحني تعادل نموذجي من رسم العلاقة بين قيم (pH) المحلول الناتج من تسحيح (35) مل من (0.1N HCl) مع حجوم (0.1N NaOH) المضافة وفقاً للجدول التالي (16)

مل NaOH	الحجم الكلي للمحلول	H^+	pH المحلول
0.00	35.00	0.1000	1.00
5.00	40.00	0.0750	1.13
10.00	45.00	0.0556	1.26
15.00	50.00	0.0400	1.40
20.00	55.00	0.0273	1.57
25.00	60.00	0.0167	1.78
30.00	65.00	7.7×10^{-3}	2.11
34.00	69.00	1.45×10^{-3}	2.84
34.90	69.9	1.44×10^{-4}	3.84
34.99	69.99	1.44×10^{-5}	4.84
35.00	70.00	1.0×10^{-7}	7.00 نقطة التكافؤ
35.01	70.01	8.58×10^{-10}	9.03
35.10	70.10	8.58×10^{-11}	10.03
36.00	71.00	7.10×10^{-12}	11.15
40.00	75.00	1.5×10^{-12}	11.82
45.00	80.00	8.0×10^{-13}	12.10
50.00	85.00	5.65×10^{-13}	12.25

الجدول رقم (16) معايرة (35) مل 0.1N HCl مع 0.1N NaOH

وفيما يلي سنوضح حساب أمثلة لقيم (pH) المحلول قبل وعند وبعد نقطة التكافؤ لنحصل على منحني التعادل النموذجي لمعايرة الحامض القوي مع القاعدة القوية وبالعكس المثبت في الشكل (8) وكالآتي : -

1- قبل اضافة أيا من(0.1M NaOH) يحتوي المحلول على (0.1N HCl) فقط الذي يتأين تأيناً تاماً وبالتالي فأن :

$[H^+] = 0.1N$

$\therefore pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-1}$

$pH = 1$

2 - أثناء التنقيط وبعد اضافة (20) مل من القاعدة فان حجم الحامض المتبقي دون تعادل يساوي (15) مل وعلى ذلك فأن المحلول الذي سيصبح حجمه الكلي (55) مل (35 مل حامض + 20 مل قاعدة) سيحتوي على $15 \times 0.1 = 1.5$ meq من الحامض وسيكون تركيز أيون الهيدروجين في المحلول المخفف كالتالي :

$$[H^+] = 1.5 \text{ meq HCl} / 55\text{ml} = 2.73 \times 10^{-2}\text{N}$$

$$\therefore pH = -\log[H^+] = -\log(2.73 \times 10^{-2})$$

$$= 2 - 0.43$$

$$= 1.57$$

3 - بعد اضافة (34) مل من القاعدة سيصبح حجم المحلول الكلي (المخفف) (69) مل وسيحتوي المحلول على $1 \times 0.1 = 0.1$meq من الحامض كما أن :

$$[H^-] = 0.1 \text{ meq NaCl} / 69 \text{ ml} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$\therefore pH - \log[H^+] = -\log(1.45 \times 10^{-3})$$

$$= 3.00 - 0.16$$

$$= 2.84$$

4 - تحسب قيمة (pH) المحلول عند نقطة التكافؤ وذلك عند اضافة (35) مل من هيدروكسيد الصوديوم - لتساوي عيارتهما - وعندها يحتوي المحلول من المواد المتفاعلة على (NaCl) المذابة فيه فقط . واذا كان الماء نقيا فان (pH) المحلول هو pH المذيب = 7

5 - وبعد اضافة وفر من القاعدة يزيد على ما يتطلب الوصول الى نقطة التكافؤ أي بعد اضافة (40) مل مثلا من القاعدة فأن المحلول الذي سيصبح حجمه (75) مل سيحتوي على $5 \times 0.1 = 0.5$ meq من القاعدة .

$$\therefore [OH^-] = 0.5 \text{meq NaOH} / 75\text{ml} = 6.7 \times 10^{-3}\text{N}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(6.7 \times 10^{-3})$$

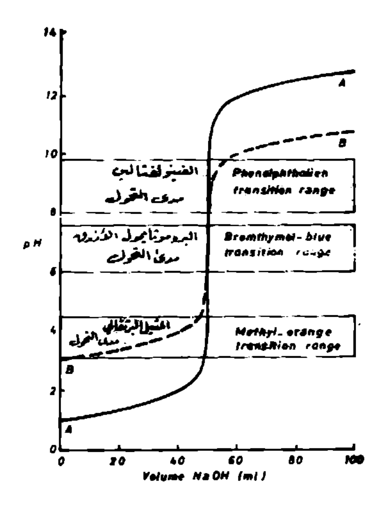
$$= 3 - 0.82$$

$$= 2.18$$

$$\therefore pH = 14 - 2.18 = 11.82$$

وبالمثل يمكن حساب قيم (pH) المحلول بعد اضافة حجوم من القاعدة أكثر أو أقل مما جاء في الخطوة (5) وكما مبين في الجدول (16) :

ويلاحظ من الجدول أن التغير المفاجيء يطرأ على (pH) المحلول بالقرب من نقطة التكافؤ . فاضافة (0.02) مل من القاعدة (أي من 34.99 الى 35.01) يسبب تغيراً مفاجئاً في الأس الهيدروجيني من (8) تقريبا الى (9) . أي أن التركيز المولي لأيونات الهيدروجين يقل بمقدار عشرة آلاف ضعف نتيجة اضافة (0.02) مل من القاعدة وهذا التغيير المفاجيء هو الذي يمكن بواسطته تحديد نقطة التعادل وبالتالي التدقيق في اختيار الدليل الذي يتغير لونه ضمن هذا المدى من الأس الهيدروجيني . ويستنتج من ذلك أن من الممكن اختيار عدد من الدلائل التي يتغير لونها ضمن هذا المدى كما يتضح ذلك من الجدول (15) كالفينولفثالين والمثيل البرتقالي ومزيج المثيل الاحمر وأخضر البروموكريسول . ويظهر في الشكل (8) ايضا ويخط متقطع منحني تعادل حامض



- الشكـل 8 منحنيات تعادل الحوامض القوية والقواعد القوية كما تظهرها قيم (pH) المحلول كدالة لحجم NaOH المضافة الى (35) مل من HCl . المنحني A عندما يكون التركيز (0.1N) والمنحني B للتركيز 0.001N .

قوي وقاعدة قوية مخففين (تركيز كلا منهما 0.011N) يتمثل تأثير تخفيف الحامض والقاعدة (التركيز) بضيق مدى (pH) المحلول عند نقطة التكافؤ بحيث لا يمكن استعمال الفينولفثالين أو مزيج الدلائل للكشف عن نقطة انتهاء التفاعل غير أن بالامكان ايجاد دليلا مناسبا مثل ازرق البروموثيمول لتسحيح الحامض والقاعدة القويين المخففين جداً .

ب) معايرة حامض ضعيف وقاعدة قوية :

Titraion of weak acids and strong base

لايكون حساب التغير في الأس الهيدروجيني عند معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية ولا رسم منحني تسحيحه سهلاً بالقياس لما تقدم في المعايرة (أ) لأن الحامض غير تام التأين ولهذا فأنه يوجد في المحلول على شكل جزيئات غير متفككة وأخرى متأينة كما أن الملح الناتج من عملية التسحيح منظم لتركيز أيون هيدروجين الحامض . كما ان نقطة التكافؤ تحدث في محلول قاعدي ويتقبل الأيون السالب في هذه النقطة البروتون .

وكما تمت دراسته فان تعيين ثابت تأين الحامض ودرجة التركيز ضروريان لحساب (pH) المحلول حيث يعين ناتج الجذر التربيعي لحاصل ضربهما تركيز أيون الهيدروجين الذي تحدد وفقاً له قيم(pH) المحلول . ويتضمن الجدول(17) في أدناه قيماً مختارة لتسحيح حسابي لتفاعل (35) مل من (0.1N NaOH) مع

مل NaOH	حجم المحلول الكلي	$[H^+]$	pH المحلول
0.00	35	1.32×10^{-3}	2.88
5.00	40	1.05×10^{-4}	3.98
10.00	45	4.77×10^{-5}	4.36
15.00	50	2.33×10^{-5}	4.63
20.00	55	1.32×10^{-8}	4.88
25.00	60	7.0×10^{-6}	5.15
30.00	69.00	5.15×10^{-7}	6.29
34.90	69.9	5.02×10^{-8}	7.30
34.99	69.99	5.015×10^{9}	8.30
35.00	70.00	1.0×10^{-7}	7.00
35.01	70.01	8.7×10^{-7}	9.26
35.1	70.10	9.38×10^{-7}	9.15
36.0	71.00	7.1×10^{-12}	11.15
40.0	75.00	1.5×10^{-12}	11.82
45.0	80.00	8.6×10^{-13}	12.10
50.0	85.00	5.65×10^{-13}	12.25

جدول رقم (17)

تسحيح (35) مل $0.1N\ CH_3COOH$ مع 0.1N NaOH

ويتم حساب نقاط القيم الممثلة لـ ($pH^{..}$) المحلول النموذجية كدالة لحجم القاعدة المضافة لتعيين منحني التعادل المطلوب وفقاً للتالــي : -

1 - قبل اضافة القاعدة (NaOH) . يحتوي المحلول حامض الخليك وأيوناته فقط . ويتم حساب تركيز الهيدروجين و (pH) المحلول كالاتي .

$$[H^+] = \sqrt{\text{تركيز الحامض} \times Ka}$$

$$= \sqrt{0.1 \times 1.75 \times 10^{-5}}$$

$$= \sqrt{1.75 \times 10^{-6}}$$

$$= 1.32 \times 10^{-3}$$

$$\therefore pH = 3.00 - 0.12 = 2.88$$

2 - بعد اضافة (20) مل من القاعدة سيحتوي المحلول على $15 \times 0.1 = 1.5$ meq من الحامض اضافة الى(2.0 mfw) من الملح CH_3COONa مخففة الى حجم قدره (55) مل ويكون تركيز أيون الهيدروجين للمزيج المنظم هــو :

$$[H^+] = \frac{C_{acid}}{C_{salt}} \times K_a$$

$$= \frac{1.5 / 55}{2.0 / 55} \times 1.75 \times 10^{-5}$$

$$= 1.32 \times 10^{-5}$$

$$pH = 5 - 0.12 = 4.88$$

3 - وباضافة (34) مل من القاعدة ينتج محلولا يحتوي $1 \times 0.1 = 0.1$ meq من الحامض (CH_3COOH) اضافة الى $34 \times 0.1 = 3.4$ mfw من الملح (CH_3COONa) في حجم قدره(69) مل . والمحلول الناتج محلول منظم فيه تركيز الهيدروجين

$$[H^+] = \frac{0.1 / 69}{3.4 / 69} \times 1.75 \times 10^{-5}$$

$$= 5.5 \times 10^{-7}$$

$$\therefore pH = 7 - 0.71 = 6.29$$

4 - واذا كان حجم القاعدة المضافة (34.90) مل فأن حجم المحلول الكلي البالغ (69.9) يحتوي $0.1 \times 0.1 = 10^{-2}$ meq من الحامض اضافة الى $34.90 \times 0.1 = 3.49$ mfw مل الملح وعندها فان :

$$[H^+] = \frac{0.01 / 69.9}{3.49 / 69.9} \times 1.75 \times 10^{-5}$$

$$= 5.02 \times 10^{-8}$$

$$pH = 8 - 0.70 = 7.30$$

5 - بعد اضافة (34.99) مل من القاعدة فان حجم المحلول (69.099) مل سيحتوي $0.01 \times 0.1 = 0.001$ meq من الحامض اضافة الى $34.99 \times 0.1 = 3.499$ mfw من الملح .

$$\therefore [H^+] = \frac{0.001 / 69.99}{3.499 / 69.99} \times 1.75 \times 10^{-5}$$

$$= 5.015 \times 10^{-9}$$

$$pH = 9 - 0.70 = 8.30$$

6 - عند نقطة التكافؤ وذلك عند أضافة (35) مل من الهيدروكسيد سيحتوي المحلول الناتج الذي حجمه (70) مل على $35 \times 0.1 = 3.5$ mfw من الملح CH_3COONa . ولأن الأيون السالب $C_2H_3O_2^-$ (أيون الخلات) قاعدة وفقاً لتعريف برونشتد لانه يتقبل بروتوناً كما يلي :

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

وأن تركيز أيون الهيدروكسيد (OH^-) يمكن أن يعين كالاتـي

$$[OH^-] = \sqrt{C_{salt} \times \frac{Kw}{Ka}}$$

$$= \sqrt{\frac{3.5}{70} \times \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}}} = 5.3 \times 10^{-6} N$$

$$\therefore pOH = 6.00 - 0.72 = 5.28$$

$$pH = 14 - 5.28 = 8.72$$

7 - بأضافة وفر من القاعدة لاحقا لما يلزم لنقطة التكافؤ كان يكون حجم القاعدة (35.01) مل فان ذلك سيؤدي لزيادة في أيونات الهيدروكسيد بوجود ملح خلات الصوديوم (CH_3COONa) ومع هذا فليس لوجود الملح تأثير محسوس على تركيز أيون الهيدروكسيد وبالتالي فأن الحجم النهائي للمحلول سيكون (70.01) مل وتركيز أيون الهيدروكسيد سيكون :

$$[OH^-] = 0.01 \times 0.1 / 70.01$$
$$= 1.83 \times 10^{-5}$$
$$pOH = 5 - 0.263 = 4.74$$
$$pH = 14 - 4.74 = 9.26$$

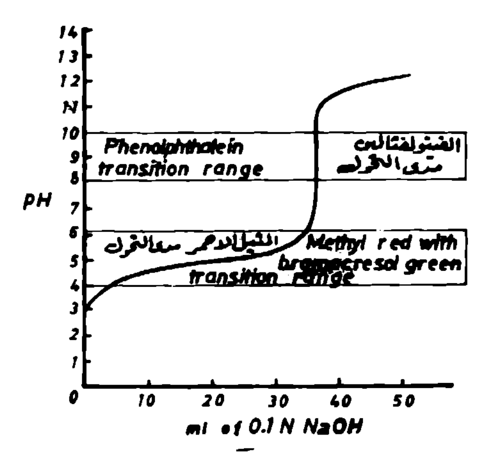
8 - عند اضافة 35.1 مل من القاعدة فان تركيز ايون الهيدروكسيد الذي سيحتويه المحلول الناتج الذي حجمه النهائي 70.1 مل يساوي : -

$$[OH^-] = 0.1 \times 0.1 / 70.1$$
$$= 1.42 \times 10^{-5}$$
$$pOH = 5 - 0.15 = 4.85$$
$$pH = 14 - 4.85 = 9.15$$

9 - باضافة (10) مل من (0.1N NaOH) . زيادة على تمام التفاعل فان الحجم سيكون (80) مل وتركيز أيون الهيدروكسيد سيكون :

$$[OH^-] = 10 \times 0.1 / 80$$
$$= 1.25 \times 10^{-2} N$$
$$pOH = 2 - 0.1 = 1.9$$
$$pH = 14 - 1.9 = 12.10$$

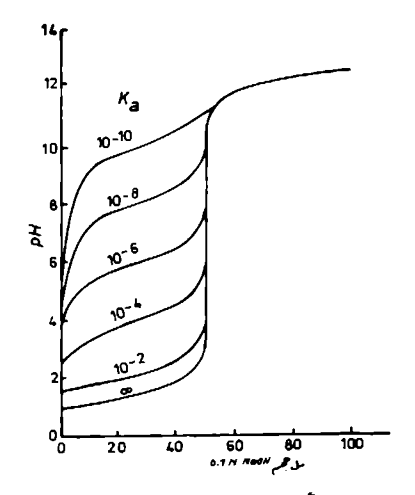
ويمثل الشكل (9) منحني تسحيح حامض الخليك ضد هيدروكسيد الصوديوم . ويتبين منه بأن من بين دليلي الفينولفثالين ومزيج المثيل الاحمر وأخضر البروموكريسول ليس لغير الفينولفثالين القدرة على اقتفاء أثر نقطة انتهاء التفاعل في الوسط الحامضي ($pH < 7$) حيث يتدرج الانحدار . وليس هناك دليل يتغير في مدى ال(pH) 3 - 7 ليعطي تغيراً حاداً . ومن ناحية اخرى فان انحدار المنحني في المنطقة المنظمة buffered Region (9 - 7 = pH) أكثر من الانحدار الذي تحقق من تسحيح الحوامض القوية ضد القواعد القوية وبالتالي ففي مدى تحول الفينولفثالين هناك نقطة



الشكـل (9) منحنى تعادل 35 مل من ($0.1N\ CH_3COOH$ مع NaOH

انتهاء حادة وأكثر وضوحا وحدة مما لتفاعل (HCl) مع (NaOH) لكن المدى ضيق ولا يمكن أن يقتفي بالدلائل التي تغير الوانها خارج مدى الـ(pH) هـذا وجد من حساب التغير في الاس الهيدروجيني قبل وبعد نقطة التكافؤ أنه باضافة (0.2) مل يحدث تغير في (pH) المحلول ضمن المدى (8 – 10) وهو تغير صغير حول نقطة التكافؤ ولهذا لابد من استعمال الدليل الذي يغير لونه في المدى (8 – 10) والفينولفثالين كما وجد أحد هذه الادلة المناسبة .

أن انحدار منحني التسحيح لحامض ضعيف وقاعدة قوية يعتمد على ثابت تأين الحامض المشارك في التسحيح وتركيز المحلول وحدة انكسار الـ (pH) عند نقطة التكافؤ التي تتناقص بتناقص ثابت تأين الحامض . وفي الشكل (10) تتضح منحنيات التسحيح



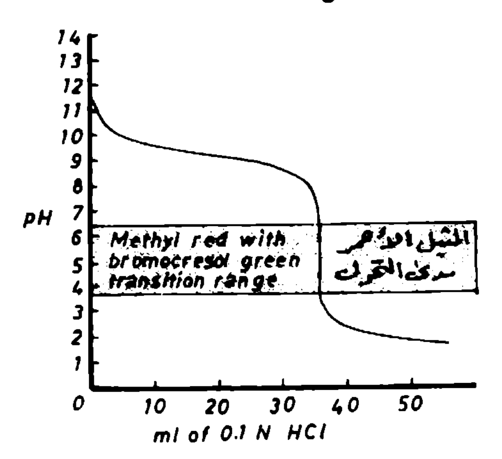
الشكل (١٠) تأثير قوة الحامض على منحنيات التعادل مع قاعدة قوية
0.1 N NaOH

التقريبية للحوامض الضعيفة ضد (0.1N NaOH) التي تبين بأن حامضا بثابت تأين (10^{-5}) يمكن ان يسحح بدقة غير أن حوامضاً اكثر ضعفا حيث $K_a = 10^{-5}$ لا تعطي نقاط انتهاء واضحـــة .

ج) معايرة قاعدة ضعيفة مع حامض قوي :

Titration of weab base with strong acid

ليس حساب الأس الهيدروجيني لمعايرة قاعدة ضعيفة مع حامض قوي أو العكس بالأمر الصعب ولكنه اسوة بما تطلبته عمليات حساب (ب) تتطلب معرفة درجة تأين القاعدة بدلا من درجة تأين الحامض بالنظر لعدم تأين جميع القاعدة الضعيفة اضافة الى التحلل المائي للملح الناتج من عملية تعادلهما . ومن هنا يتبين بان منحني تعادل القاعدة الضعيفة والحامض القوي هو خيال مرآة لمنحني تعادل الحامض الضعيف والقاعدة القوية التي سبق ذكرها في (ب) ويمثله الشكل (11)



الشكل (11) منحني تعادل $0.1N\ NH_3$ مع $0.1N\ HCl$

فهناك انعكاس مشابه لنقطة التكافؤ التي تقع في الوسط الحامضي . ومن الامثلة الشائعة والمعروفة في الكيمياء التحليلية معايرة محلول مائي $0.1N\ NH_3$ (NH_4OH) ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) مع $0.1N\ HCl$ حيث يمكن حساب قيم (pH) المحلول مع تغير حجم الحامض المضاف مع الاخذ بنظر الاعتبار أضافة الحامض بداية ومن ثم اضافته مع احتواء المحلول على الملح المتكون نتيجة التسحيح NH_4Cl - مع

المتبقي من الهيدروكسيد ومن ثم عند نقطة أنتهاء التفاعل وأخيراً مع زيادة من الحامض وفقا للمعادلات التالية بالتعاقب كما يلي : -

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log C_b \qquad ...(1)$$

$$pH = 14 - pK_b + \log \frac{C_b}{C_s} \qquad ...(2)$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_s \qquad ...(3)$$

$$pH = -\log[H^+] \qquad ...(4)$$

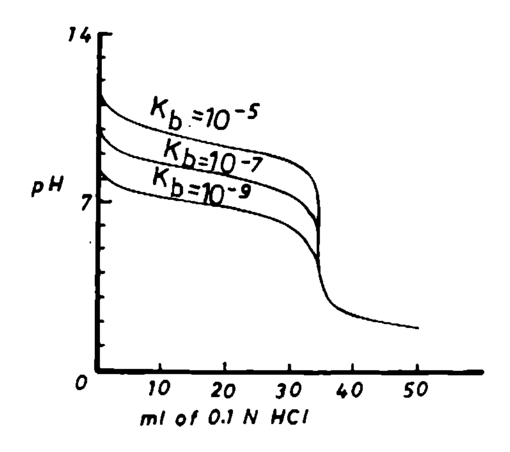
وفي ادناه الجدول (18) الذي يتضمن تغيرقيم (pH) المحلول الناتج عن تسحيح (100) مل من ($0.1N\ NH_4OH$) مع (0.1NHCl)

HCl مضاف	مل زيادة من NH_4OH	مل زيادة من HCl	$\frac{C_b}{C_s}$	الحسابات	pH
0	100	–	–	$pH = 14 - \frac{4.75}{2} - \frac{1}{2}\log 0.1$	11.13
65	33	–	35 / 65	$pH = 14 - 4.75 + \log 35 - \log 65$	9.02
90	10	–	10 / 90	$pH = 14 - 4.75 + \log 10 - \log 90$	8.30
99	1	–	1 / 99	$pH = 14 - 4.75 + \log 1 \quad \log 99$	7.35
99.9	0.1	–	0.1 / 99	$pH = 14 - 4.75 + \log 0.1 \quad \log 99.9$	6.24
100	–	–	–	$pH = 7 - \frac{4.75}{2} - \frac{1}{2}\log 0.1$	5.12
100.1	–	0.1	–	$[H^+] = 10^{-4}$	4.0
101.0	–	1.0	–	$[H^+] = 10^{-3}$	3.0
110.0	–	10	–	$[H^+] = 10^{-2}$	2.0
200	–	100.0	–	$[H^+] = 10^{-1}$	1.0

الجدول رقم (18)

تغيرقيم (pH) المحلول الناتج من تسحيح (100) مل ($0.1N\ NH_4OH$) (0.1N HCl)

ويتبين من قيم (pH) المحلول التي تضمنها الجدول (18) والشكل (11) بان التغيير المفاجيء يظهر في مدى (pH) المحلول (4 - 6) وان هذا التغيير يحدث باضافة كمية من الحامض قدرها (0.2) مل وهو تغير صغير لو قورن بالتغيير الناتج من معا ة حامض قوي وقاعدة قوية . ومن ثم يجب اختيار الدليل الذي يغير لونه في المدى الهيدروجيني (4 - 6) والمثيل البرتقالي أو المثيل الاحمر وأخضر بروموكريس ل تتم الوانها ضمن هذا المدى ويعود سبب صغر هذا التغير في المدى الهيدروجيني لضعف القاعدة وتحلل الملح الناتج من تعادلها مع الحامض مائياً . أن انخفاض ثابت تأين القاعدة الضعيفة الى أقل من (10^{-6}) لايعطي نقطة انتهاء واضحة مع دليل منظور اذا ما سحح مع (0.1N HCl) . كما ان منحنيات التعادل للقواعد الضعيفة – انخفاض ثابت تأينها – تظهر تغيرا أقل لا يمكن أن يتحسس به اذا كانت قيمة K_b أقل من 10^{-10} كما يظهر في الشكل (12) .

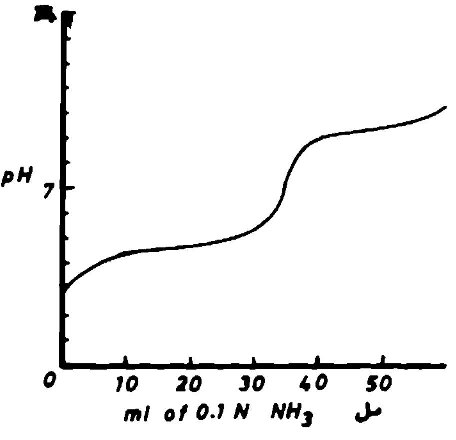


الشكل (12) منحنيات تعادل القواعد الضعيفة المسححة ضد 0.1N HCl

د) معايرة حوامض ضعيفة مع قواعد ضعيفة :

Tiration of weak acids with weak bases .

يعطى تسحيح حامض ضعيف (0.1N HAc) وقاعدة ضعيفة ($0.1N\ NH_3$) مجموعة قيم لـ (pH) المحلول يمثلها خطاً متصلاً لايظهر تغيراً حاداً على أو بالقرب من نقطة التعادل ونتيجة لذلك لايمكن استخدام أي دليل منظور لمثل هذه التسحيحات التي يمثلها منحني التعادل التقريبي الوارد في الشكل (13)



الشكل (13) منحني تعادل $0.1N\ HC_2H_3O_2$ مع $0.1N\ NH_3$

اذ يمثل الجزء الأول من الخط البياني بداية منحني التعادل لحامض ضعيف ضد قاعدة قوية . في حين يمثل الجزء الثاني منه خيالاً معكوساً لتمام تسحيح حامض قوي ضد قاعدة ضعيفة ولا يظهر بين هذين الجزئين أي تغييراً مفاجئاً لقيمة (pH) المحلول يمكن على أساس منه استخدام الدليل المطلوب لتعيين نقطة انتهاء التفاعل التي سيحتوي المحلول عند الوصول اليها ملحاً مثل ($NH_4C_2H_3O_2$) الذي يكون أيونه السالب متقبلاً للبروتون . أما أيونه الموجب فمانحاً للبروتون . ومن الممكن حساب تركيز الهيدروجين في المحلول كما سبق واشير اليه وفقاً للمعادلة التالية :

$$[H^+] = \frac{K_w \times K_b}{K_a}$$

ولا يعتمد على تركيز الملح (ضمن الحدود الاعتيادية) بالرغم من أن تركيز الملح وقيم (K_b , K_a) لاتبدل الشكل العام للمنحني ولكنها تتحكم في موقع نقطة التكافؤ بالقياس الى مكانها على المحاور التي يتم رسمها عليها .

ومع أن عدم وجود تغير مفاجىء في قيم (pH) المحلول لم يسمح باستخدام أي دليل بسيط للاستدلال على نقطة التعادل فان هناك مخاليط من الدلائل يمكن استخدامها لهذا الغرض مثل الأحمر المتعادل والمثيلين الأزرق .

– اسئلة وتمارين –

1 - دليل أزرق البرومثيمول هو . حامض ضعيف . لونه أصفر في المحاليل الحامضية القوية وأزرق في المحاليل القاعدية القوية . علل سبب تغير لون الدليل بتغير (pH) المحلول في ضوء النظرية الأيونية للدلائل ؟

2 - تكلم بايجاز عن النظرية الكروموفورية لتفسير ميكانيكية الدلائل . ماذا نعني بالكروموفورات والاوكسو كروموفورات ؟

3 - اكتب الصيغتين التوتا مرتين لدليل البارانتروفينول . فسر ميكانيكية تغير لون هذا الدليل على اسس من النظرية الأيونية - الكروموفورية للدلائل .

4 - لدليل الاليزارين كحامض ثابت تفكك 10^{-11} . وللدليل لون أزرق في المحاليل القاعدية وأصفر في المحاليل الحامضية . علل كيف يظهر مدى تغير هذا الدليل وجد موقعه على مقياس الـ (PH) ؟

5 - اذا كان ثابت تفكك دليل أزرق البروموثيمول 1.6×10^{-7} وان من غير الممكن التحري عن أحد تراكيبه الملونة اذا كانت نسبة وجود هذا التركيب الى تركيبه الآخر تساوي (6:1) من الآخر . احسب مدى هذا الدليل .

(7.0 - 6.0)

6 - صف دون اللجوء للحسابات كيف يمكن أن تختار على وجه التقريب الدليل المناسب لأية عملية تسحيحية .

7 احسب وارسم منحني التعادل الناتج من تسحيح 0.02 N KOH مع $0.02\ N\ HNO_3$ دون الأخذ بنظر الاعتبار التغير بالحجم . ماهي أفضل أربعة دلائل كثيرة الاستعمال يمكن استخدامها في هذه الحالة ؟

8 - جد وارسم منحني تعادل معايرة 0.1N KOH مع 0.1N HCOOH أي من الدلائل مايناسبك أكثر لعملية التسحيح هذه ؟ هل باستطاعتك استعمال دليل أزرق البروموثيمول (مداه pH = 3.0 - 4.6) أو الأحمر المتعادل (pH = 6.8 - 8.0)

9 - احسب دون الالتفات الى تغيرات الحجم . مدى انحدار منحني التعادل ونقطة التكافؤ الناتج من تسحيح $0.5N\ NH_4OH$ مع $0.5N\ NHO_3$ ؟ أي من الدلائل يمكن استعماله ؟

10 - ما العوامل المؤثرة على مديات (pH) الدلائل ؟ كيف تؤثر هذه العوامل على نتائج التحليل الكيميائي ؟

11 - لماذا تعتبر الاضافة الكثيرة من الدليل خطأ يجب تجاوزه وعدم اهماله ؟

12 - احسب وارسم منحني التعادل الممثل لتسحيح $0.1N\ KCN$ مع $0.1N\ HCl$ ما الدلائل التي يمكن استعمالها في هذا التسحيح ؟

التحلل المائي (Hydrolysis)

يختلف تأثير المحاليل المائية للاملاح المختلفة على لون ورقة عباد الشمس . فمحاليل هذه الاملاح ذات تأثير حامضي فيما لو غيرت لون ورقة عباد الشمس من الازرق الى الاحمر . ويكون تأثيرها قاعديا أن غيرت لون الصبغة من الاحمر الى الازرق . في حين لاتعاني صبغة عباد الشمس أي تغيرفي لونها أن كان المحلول الناتج من التحلل المائي للملح محلولا متعادلا . وفي الامثلة التالية مايوضح هذا القول وبشكل يفهم منه مسببات هذا التأثير :

$$NaCl + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- + OH^- + H^+ \quad (1)$$

لايلاحظ أي تغير في لون ورقة عباد الشمس ناتج من تأثير المحلول المائي لكلوريد الصوديوم لان الحامض المتكون من التحلل المائي للملح - وهوهنا HCl - والقاعدة الناتجة من المحلول المائي لملح الطعام - وهي NaOH - هما حامض قوى وقاعدة قوية وبالتالي فأن المحلول المائي لملح الطعام متعادل بسبب من تعادل الحامض القوي للقاعدة القوية .

$$NaC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + C_2H_3O_2^- + OH^- \quad (2)$$

أن فحص تغير صبغة عباد الشمس بسبب تأثرها بالمحلول الناتج من التحلل المائي لخلات الصوديوم . يشير الى أن المحلول قاعدي يغير لون ورقة عباد الشمس من الاحمر الى الازرق وذلك لان التحلل المائي لخلات الصوديوم تتسبب في تكوين حامض ضعيف - حامض الخليك $HC_3H_3O_2$ - وقاعدة قوية هي هيدروكسيد الصوديوم . وكذلك كان تأثير القاعدة واضحا في تغير لون الصبغة الى اللون الازرق :

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^- + Cl^- \quad (3)$$

التحلل المائي لكلوريد الامونيوم في المثال (3) أدى ولاشك الى تكوين محلول مائي حامضي التأثير على ورقة عباد الشمس لانه غير لونها من الازرق الى الاحمر . ويعود سبب ذلك لتكوين حامض الهيدروكلوريك القوي في وقت تكونت معه نتيجة للتحلل المائي للملح قاعدة ضعيفة هي هيدروكسيد الامونيوم .

ومما قدم من تفسير لتغير لون صبغة عباد الشمس للامثلة الثلاثة . يظهر واضحا أنه وبذوبان الاملاح في الماء فأن الماء يتفاعل مع الايون السالب Anion والايون الموجب Cation الناتجين من تحلل أو تأين الملح تاركا أيوناته (OH^-) أو (H^+) مؤثرا في المحلول وفقا لتراكيزها فيه للتأثير على صبغة الليتموس وبالتالي تغير لونها . وعلى هذا فان

التفاعل السابق (1) يمكن أن يعبر عنه بشكل ادق كالتالي :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$

وفي هذا المجال لايتم أي تفاعل مؤثر وتبقى التراكيز ثابتة لمكونات الماء فالمحلول عندئذ متعادل .

غير أن دراسة المثال (2) الذي يعبر عنه التالي اصح تعبيراً :

$$NaC_2H_3O_2 \longrightarrow Na^+ + C_2H_3O_2^-$$
$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$HC_2H_3O_2$$

يكون تأثير محلوله على صبغة عباد الشمس قاعدي باعتبار أن حامض الخليك المتكون هو حامض ضعيف وأن كمية كبيرة من أيون الهيدروكسيد OH^- ستبقى في المحلول وهي المسببة لقاعدية المحلول حيث أن التفاعل النهائي يمكن أن يعبر عنه كما يلي :

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftarrows HC_2H_3O_2 + OH^-$$

أن ذوبان خلات الصوديوم في الماء تعطي أيونات الصوديوم Na^+ وأيونات الخلات $C_2H_3O_2^-$ التي تتفاعل مع أيونات الهيدروجين الناتجة من تحلل الماء ووصول تحلله الى حالة التوازن لتكوين حامض الخليك الضعيف التفكك ولذلك تزول أيونات (H^+) من المحلول نتيجة اتحادها مع أيون الخلات . في حين أن أيونات OH^- تبقى بتركيز مؤثر في المحلول المائي ويؤدي اتحادها مع أيون الصوديوم (Na^+) لتكوين ($NaOH$) سيتسبب في اعادة تأين القاعدة الناتجة ($NaOH$) وبالتالي زيادة تركيز أيونات OH^- في المحلول فهو قاعدي التأثير .

وفي المثال (3) ينتج عن ذوبان ملح كلوريد الامونيوم NH_4Cl في الماء عن تأينه الكامل . واذا لاحظنا تأين أو تفكك جزيئات الماء في التفاعل المعبر عنه سابقاً في ادناه يتضح بأن أيون الامونيوم (NH_4^+) المتكون سيتحد مع أيون الهيدروكسيد (OH^-) مكوناً قاعدة ضعيفة هي هيدروكسيد الامونيوم . ولأن حامض (HCl) المتكون من اتحاد أيوني(Cl^-)و(H^+) في المحلول المائي هو حامض قوي وسريع التأين أن صح اتحاد أيوني (H^+) و(Cl^-) كما ذكر . فأن تأينه سيزيد في تركيز أيون الهيدروجين (H^+) في المحلول المائي لملح كلوريد الامونيوم ولذلك يكون المحلول حامضيا لهذا السبب .

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$H_2O \dashrightarrow OH^- + H^+$$
$$\longleftarrow \quad \rightleftharpoons NH_4OH$$

باعتبار أن التفاعل النهائي هو التالي :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

وليس من شك . في أن هناك الكثير من الحالات التي يمكن أن تظهر وبشكل حازم وجازم نوعية المحلول وتفسير تأثيره من معرفة نوع التفاعل الذي يأخذ مكانه . فمثلاً

أ) تذوب خلات الامونيوم $NH_4C_2H_3O_2$ في الماء . ويلاحظ هنا أن عدد أيونات الهيدروكسيد OH^- المتحدة مع أيونات الامونيوم NH_4^+ لتكوين القاعدة الضعيفة (NH_4OH) مساوٍ تقريبا لعدد أيونات H^+ (كلاهما ناتج عن تأين الماء) المتحدة مع الخلات لتكوين حامض الخليك الضعيف . ولهذا يكون المحلول متعادلا في تأثيره على صبغة عباد الشمس .

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + C_2H_3O_2^-$$
$$H_2O \longrightarrow OH^- + H^+$$
$$\longleftarrow \quad \rightleftharpoons NH_4OH \quad \rightleftharpoons HC_2H_3O_2$$

والتفاعل النهائي يكون :

$$NH_4^+ + C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HC_2H_3O_2$$

تعطي التفاعلات التي اوردت كأمثلة مختلفة للعملية الكيميائية المسماة التحلل المائي Hydrolysis تعاريف متعددة لهذه العملية منها :

1 - التحلل المائي هو تفاعل يدخل فيه الماء كمادة متفاعلة Reactant دون أن يكون هذا التفاعل مصحوبا بأي عملية تأكسد – اختزال .

2 - أن التحلل المائي اتحاد متبادل لايونات الملح مع أيونات الماء .

3 - وفي الايام الاخيرة يعرف التحلل المائي بأنه انحلال الملح أو تحلله بالماء لتكوين حامض أو قاعدة .

أن فحص جميع المعادلات السابقة التي عبرت عن التحلل المائي توضح بأن أي تفاعل منها في الواقع انما ينطبق عليه تعريف برونشتد – لوري للحوامض أو القواعد المرادفة وبالعكس كما يتبين في التفاعل التالي مثلا :

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_3O_2^- + H_3O^+$$

حامض (2)	قاعدة (2)	قاعدة (1)	حامض (1)
يمنح H^+	تتقبل H^+	لانها تتقبل H^+	لانه يمنح H^+
لاي قاعدة	من أي حامض	من مادة اخرى (حامضي)	لمادة تتقبله (قاعدة)

وبما أن كل تحلل مائي يصل الى نهايته وحالة توازنه . لهذا فأن لاي منه ثابت توازن . وبسبب كون الحامض المرادف في أية حالة أقوى من الاصل H_2O فأن القاعدة المرادفة على هذا الاساس أقوى من القاعدة الاصلية (H_2O) وأن نسبة التحلل المائي المئوية (% Hydrolysis) ستكون واطئة وأن التوازن باتجاه اليسار أكثر نشاطا منه باتجاه اليمين وبالتالي فأن ثابت التوازن سيكون واطئا وقليلا .

تصنف الاملاح التي تتفاعل مع الماء الى مايلي : –

1 – الاملاح الناتجة من تفاعل الحوامض القوية والقواعد القوية مثل :

KNO_3 , Na_2SO_4 , $KClO_4$, KCl , $NaCl$ الخ

2 – الاملاح المتكونة من تفاعل الحوامض الضعيفة مع القواعد القوية مثل :

$Na\,C_2H_3O_2$, $NaCN$, KCN , $NaHCO_3$, Na_2CO_3 .. الـخ

3 – املاح الحوامض القوية والقواعد الضعيفة ومن امثلتها :

$CaCl_2$, NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, $Fe(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ .. الـخ

4 – الاملاح الناتجة من تفاعل الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة ومن امثلتها :

$NH_4C_2H_3O_2$, NH_4CN

التحلل المائي للأملاح الناتجة من تفاعل الحوامض القوية والقواعد القوية
Hydrolysis of salts of strong acids and strong Bases

تذوب وتتحلل هذه الاملاح في الماء كأيونات نتيجة لزيادة تأثير قوى الاستقطاب الالكتروستاتيكية لجزيئات الماء على قوى الجذب المتبادلة بين أيونات المادة المكونة لبلورة الملح .

وفي هذا النوع من الاملاح قد لاتحدث عملية التحلل المائي Hydrolysis في المحلول المائي لامكان شطب تأثير أيون على آخر لان وجود أيا منهما في التفاعل لايسبب أي تأثير. ففي محلول (KNO_3) في الماء الذي يمكن أن يعبر عنه بما يلي : -

$$K^+ + NO_3^- + 2H_2O \rightleftharpoons K^+ + NO_3^- + H_3O^+ + OH^-$$

من الممكن ملاحظة عدم حصول تحلل مائي . وأن المحلول متعادل لان عدد أيونات الهيدروجين (H^+) مساوية لعدد أيونات الهيدروكسيد (OH^-) . وفي هذا التفاعل لن يكون هناك توازن كيميائي فيما عدا مانجده بين جزيئات الماء وتأينها / :

$$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$$

وفي هذه الحالة فأن تركيز أيونات الهيدروكسيد[OH^-] مساو لتركيز أيونات الهيدروجين :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ M$$
$$\therefore\ pH = pOH = 7$$

فالمحلول متعادل :

2 التحلل المائي للاملاح الناتجة من تفاعل حامض ضعيف وقاعدة قوية

Hydrolysis of salts of weak acids and strong base

يمكن اعتبار الملح المتكون من تفاعل الحامض الضعيف والقاعدة القوية كقاعدة عامة . الكتروليت قوي ، يتأين بنسبة (100%) في الماء . وعلى هذا فأن التحلل المائي لهذا الملح ينتج محلولاً ذا تأثير قاعدة قوي .

فخلات الصوديوم في الماء ينتج عن تأينها التام أيون الخلات وأيون الصوديوم :

$$Na_2C_2H_3O_2 \rightarrow Na^+ + C_2H_3O_2^-$$

وأيون الصوديوم لن يتقبل أو يمنح بروتونا وأنما يكون أيون الخلات الذي يعتبر قاعدة وفق تعريف برونشتد - لوري متقبلا البروتون من ايونات الهيدروجين (H^+) لتكوين حامض الخليك . تاركا أيون الهيدروكسيد (OH^-) الناتج من تأين الماء في

المحلول بتركيز أعلى مما هو عليه تركيز (H^+) . وعلى هذا فأن المحلول القاعدي لمحلول خلات الصوديوم في الماء راجع الى الزيادة في تركيز أيون الهيدروكسيد (OH^-) :

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

وثابت توازن تفاعل التحلل المائي اعلاه يكون :

$$K_e = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-][H_2O]} \quad \dots (1)$$

ولان تركيز الماء . [H_2O] ، كما تبين لنا ثابتا لذلك فأن ثابت توازن التفاعل (1) يمكن أن يكتب كالتالي مع تغيير الثابت ليصبح معبرا عن ثابت التحلل المائي للملح المعنى K_h

$$\therefore K_e \times 55.5 = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = K_h \quad \dots (2)$$

وعندما يتفكك الماء أويتأين فأن :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad \dots (3)$$

$$\therefore K_e = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$\therefore K_e \times 55.5 = [H^+][OH^-] \quad \dots (4)$$

وحيث يعوض عن ($K_e \times 55.5$) بثابت تأين الماء K_w

$$\therefore K_w = [H^+][OH^-] \quad \dots (5)$$

أو أن

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

وبالتعويض عن $[OH^-]$ بما يساويها من قيمة قدرها $\frac{K_w}{[H^+]}$ في المعادلة (5) ينتج ان :

$$\frac{[HC_2H_3O_2]\,K_w}{[C_2H_3O_2^-][H^+]} = K_h \quad \dots (6)$$

وبما أن :

$$\frac{[C_2H_3O_2^-][H^+]}{[HC_2H_3O_2]} = K_a$$

$$\frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2][H^+]} = \frac{1}{K_a} \quad \ldots (7)$$

وبضرب طرفي المعادلة (7) بالكمية K_w ينتج أن

$$\frac{[HC_2H_3O_2]K_w}{[C_2H_3O_2^-][H^+]} = \frac{K_h}{K_a} \quad \ldots (8)$$

ولأن المعادلة (6) مشابهة للمعادلة (8) في حدها الاول

ولأن $K_h = \frac{K_w}{K_a}$. كما أن $K_h = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]}$

$$\therefore \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_h = \frac{[\text{Acid}][\text{Base}]}{[\text{unhydrolised salt}]} \quad \ldots (9)$$

أن ثابت التحلل المائي كما يظهر ذو علاقة بناتج تأين الماء (K_w) من جهة وثابت تأين الحامض. ولأن ثوابت الحوامض K_a مختلفة قليلاعن بعضها في حين أن (K_w) تختلف بشكل واضح بتغير درجة الحرارة. لهذا فان (K_h) أوثابت التحلل المائي وبالتالي درجة التحلل المائي degree of hydrolysis تتأثر وبشكل بين مع التغير في درجة الحرارة. واذا ماعرف بأن (K_h) حامض الخليك = 1.8×10^{-5} وأن (K_w) للماء تساوي (10^{-14}) فأن ثابت التحلل المائي لأيون الخلات يمكن أن يحسب كالتالي : -

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^{-10}$$

وبطريقة مشابهة فأن ثابت تأين الأيون في الحامض الضعيف للملح ممكن أن يحسب من اختلاف قيم (K_w) و(K_a) للحوامض الضعيفة .

– درجة التحلل المائي The degree of hydrolysis

تعرف درجة التحلل المائي بأنها جزء الغرام – المولي المتحللة مائيا عند حالة التعادل . فلو فرض أن (c) هو تركيز الملح بالغرام – مول / لتر وأن (x) هي درجة التحلل المائي . فأن التراكيز المختلفة من الغرام – مول / لتر أو الغرام – أيون / لتر في المعادلة (9) السابقة ستكون كما يلي : –

$$[OH^-] = xc, [HA] = [HC_2H_3O_2] = xc$$

$$[A^-] = [C_2H_3O_2^-] = (1 - x)c$$

ولذلك وبالتعويض يكون :

$$K_h = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{(xc)(xc)}{(1-x)c} = \frac{xc^2}{1-x} \quad \text{.... (10)}$$

ان المعادلة (10) هي معادلة جذرية لقيمة (x)

$$\therefore x = \frac{K_h}{2c} + \sqrt{\frac{2K_h}{4c^2} + \frac{K_h}{c}} \quad \text{... (11)}$$

ولان (x) دوما تمثل كمية صغيرة أقل من (5 - 2 %) لذلك يمكن أختصار المعادلة (11) الى التالية :

$$x = \sqrt{K_h / c} \quad \text{... (12)}$$

تساعد المعادلة (12) في حساب درجة التأين بمعرفة ثابت التحلل المائي وتركيز الملح المعني .

ويصبح حساب تركيز أيون الهيدروجين (H^+) وبالتالي (pH) المحلول من السهل حسابه لملح متحلل مائيا لأن تركيز أيونات OH^- و HA المتكونة نتيجة لهذا التحلل المائي متساوية . وعليه ففي محلول لملح نقي بالماء تكون $[OH^-]=[HA]$. ويفرض أن تركيز الملح هو (c) غم – مول / لتر

$$\therefore \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c} = K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{... (13)}$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{\frac{c.K_w}{K_a}} \qquad ...(14)$$

وحيث أن $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}}$ وبالتعويض عن ذلك بالمعادلة (14) .

أي أن

$$\therefore \frac{K_w^2}{[H^+]^2} = \frac{c.K_w}{K_a}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_w . K_a}{c}$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_w . K_a}{c}}$$

أو أن

$$pH = -\log \sqrt{\frac{K_w . K_a}{c}}$$

وهكذا فأن

$$\boxed{pH = -\frac{1}{2}\log K_w - \frac{1}{2}\log K_a + \frac{1}{2}\log C}$$

أو أن

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C}$$

وعليه فأن (pH) أي محلول يفترض أن يزداد بازدياد تركيز الملح المستعمل في حين أن درجة التحلل المائي تنخفض نتيجة ذلك. ولأن $\left(\frac{1}{2}pK_w\right)$ تساوي (7) فان المعادلة

$$\boxed{pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C} \qquad ...(15)$$

مثال 1 :

اذا كانت (K_a) بنزوات الصوديوم (ملح حامض ضعيف وقاعدة قوية) تساوي 6.37×10^{-5} فما هو (pH) المحلول الناتج من اذابتها تركيزه (0.05M) اذا كانت

$pK_a = 4.20$

الحل

بما ان الملح ناتج من تفاعل حامض ضعيف وقاعدة قوية

$$\therefore pH = 7.0 + \frac{1}{2} pK_a + \log C$$

$$= 7.0 + \frac{1}{2} \times 4.2 + \log 0.05$$

$$= 7.0 + 2.1 + \frac{1}{2}(-1.30)$$

$$= 8.45$$

مثال (2) :

احسب ثابت ودرجة التحلل المائي وتركيز أيون الهيدروجين لمحلول خلات الصوديوم الذي تركيزه (0.1M) بدرجة حرارة الغرفة . علما بأن $K_a = 1.82 \times 10^{-5}$

(أ) $$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.82 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^{-10}$$

(ب) درجة التحلل $$K_h = \frac{x^2 \cdot c}{(1-x)}$$

$$5.5 \times 10^{-10} = \frac{x^2 \times 0.1}{(1-x)}$$

ولأن (x) كمية يمكن اهمالها قياسا الى (1) . لذلك يمكن اعتبار (1-x=1) وعليه فأن :

$$x^2 = \frac{5.5 \times 10^{-10}}{0.1}$$

$$X = \sqrt{55 \times 10^{-10}} = 7.4 \times 10^{-5}$$

$$= 0.0074$$

(ج) من معادلة التحلل المائي التالية للملح :

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

نجد ان 1مول 1 مول 1 مول

ومن هنا فأن تمام التحلل المائي للملح ينتج عنه حامض تركيزه(0.1M) ودرجة تحلله كما حسبت في (ب) تساوي (0.0074)

$$\therefore [HC_2H_3O_2] = XM = 7.5 \times 10^{-6} \times 0.1$$

$$= 7.5 \times 10^{-6}\ M$$

ولأن :

$$[HA] = [OH^-]$$

$$[OH^-] = 7.5 \times 10^{-6}$$

وأن :

$$pOH = -\log(7.5 \times 10^{6-})$$

$$= -(-6 + 0.875)$$

$$= 5.125$$

وحيث ان :

$$pH + pOH = 14$$

$$\therefore pH = 14 - 5.125$$

$$= 8.87$$

ويمكن الحصول على نفس النتيجة السابقة باستعمال المعادلة (15) وتطبيقها باعتبار ان الخلات ناتجة من تفاعل حامض ضعيف وقاعدة قوية كالتالي علما بأن $4.74 = pK_a$.

$$pH = 7.0 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C$$

$$= 7.0 + \frac{1}{2} \times 4.74 + \frac{1}{2}\log 0.1$$

$$= 9.37 + \frac{1}{2}(-1)$$

$$= 8.87$$

3 التحلل المائي للأملاح الناتجة من تفاعل حامض قوي وقاعدة ضعيفة –

Hydrolysis of salts of strong acids and week Base

يسلك الملح الناتج من تفاعل حامض قوي وقاعدة ضعيفة مسلك الالكتروليت القوي . حيث تمنح أيوناته الموجبة بروتونا لجزيئة الماء فيتكون أيون الهيدرونيوم أو الهيدروكسونيوم (H_3O^+) .

وعلى هذا فأن الأيونات الموجبة لهذه الاملاح تتفاعل مع الماء مكونة محلولا حامضيا . وتعتبر القواعد التالية من أهم القواعد الضعيفة المعروفة الاستعمال لتكوين هذه الاملاح وكما يلي : –

الامونيا (NH_3) والامينات الاولية (هيدروكسيدات عضوية)

والأيونات الموجبة غير المائية (Unhydrated Cations) بشكل عام مثل : ($C_6H_5NH_3^+$, $C_6H_5N^+$, NH_4^+) . وأنواع $R - NH_2$ التي تكون فيها (R) رمزا يمثل (H) أو مجموعة الالكيل أو مجموعة الأريل .

وأن مثلت هذه القواعد الضعيفة بالرمز (B) فأنها حين تتفاعل مع أي حامض (يرمز له HA) فينتج عن ذلك التفاعلات التالية وبشكل عام :

$$B + HA \rightarrow (BH)A \qquad BH^+ \ldots\ldots A^-$$

$$(BH)A \rightarrow BH^+ + A$$

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons BH\ OH + H^+ \rightleftharpoons B^- + H_3O^- \quad \ldots (1)$$

أي أن (BH^+) ستعمل على خفض تركيز أيون (OH) الناتج من تأين الماء وبذلك ستزيد من تركيز (H^+) ولهذا يكون المحلول حامضيا . وكمثال لهذا التحلل المائي الذي عبرعنه بالمعادلة العامة (1) فأن تفاعل أيون الامونيوم مع الماء كمثال :

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

أن ثابت التحلل المائي (K_h) للتفاعل اعلاه يمكن حسابه وفقا لما يلي :

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad \ldots (2)$$

وبالتعويض عن قيمة $[H^+]$ بما يساويها $\frac{K_w}{[OH^-]}$ نحصــل على :

$$K_h = \frac{[NH_3]\, K_w}{[NH_4^+]\,[OH^-]} \quad \ldots (3)$$

وبدراسة التفاعل التالي :

فأن :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH$$

أو أن

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]\,[OH^-]} = \frac{1}{K_b} \quad \ldots (4)$$

وبضرب طرفي المعادلة (4) بالـكمية (K_w) ينتج أن :

$$\frac{[NH_3]\, K_w}{[NH_4^+]\,[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad \ldots (5)$$

وبما أن المعادلة (5) هي نفس المعادلة (3) والمعادلة (2) :

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad \ldots (6)$$

أو بصورة عامة يمكن التعبير عن ثابت التحلل المائي لهذه الاملاح كالتالي :-

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{Base}]\,[\text{Acid}]}{[\text{Unhydrolised Salt}]}$$

ولأن مول واحد من (H_3O^+) ينتج من التحلل المائي لمول واحد من (NH_3) كما يظهر من تفاعل المعادلة (4) :

$$\therefore [H_3O^+] = [NH_3]$$

وبالتعويض في المعادلة (6) ينتج أن :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3O^+]^2}{[NH_4^+]} \quad \ldots (7)$$

ولأن الاملاح الناتجة من تفاعل حامض قوي وقاعدة ضعيفة تتأين (100%) . ولأن تركيز الهيدروجين H^+ لايختلف كثيرا عن تركيز الأيون الموجب او الملح (C) :

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$$

أو أن

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b}.C}$$

$$\therefore pH = -\log[H_3O^+] = -\log\sqrt{\frac{K_h}{C}} = -\log\sqrt{\frac{K_w}{K_b}.C}$$

$$\therefore pH = -\frac{1}{2}(\log K_h + \frac{1}{2}\log C)$$

أو أن

$$\boxed{pH = -\frac{1}{2}\log K_w - \frac{1}{2}\log C + \frac{1}{2}\log K_b}$$

أي أن حامضية المحلول يمكن التعبير عنها بما يلي :-

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}pK_w - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C} \quad \ldots (8)$$

ومن المعادلة (8) يظهر واضحا بأن قيم (pH) هذه المحاليل يجب أن تكون أقل من $\left(\frac{1}{2}pK_w\right)$ التي تساوي (7) .

ويفرض أن (C) تعبر عن تركيز الملح معبرا عنه بالمول / لتر وأن (α) ترمز لدرجة تحلل هذه الاملاح . فأن تركيز مختلف الحدود المعبر عنها في المعادلة (6) ستكون :

$$[NH_3] = \alpha.C$$
$$[H_3O^+] = \alpha.C$$
$$[NH_4^+] = (1-\alpha)C$$

$$\therefore K_h = \frac{\alpha.C \times \alpha.C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2.C}{1-\alpha}$$

وحيث أن : $1 - \alpha \simeq 1$

$$\therefore K_h = \alpha^2.C$$

$$\boxed{\alpha = \sqrt{K_h/C}}$$.∴ درجة التحلل المائي لهذه الاملاح ... (9)

ومن المعادلة (9) يظهر واضحا أن درجة التحلل المائي لهذه الاملاح تزداد كلما زاد تخفيف المحلول وانخفضت قوة القاعدة .

مثال :
جد درجة تحلل كلوريد الامونيوم (NH_4Cl) ، pH محلول له تركيـزه (0.1M) بدرجة حرارة الغرفة . علما أن $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ، $pK_b = 4.75$

الحل :

1 - يتأين ملح كلوريد الامونيوم (100 %) :

$$\therefore NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

2 - يتحلل الملح مائيا :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{5.6 \times 10^{-10}}{0.1}} = 7.5 \times 10^{-5}$$

أو أن درجة التحلل % 0.0075

$$[H_3O^+] = \alpha.C$$
$$= 7.5 \times 10^{-5} \times 0.1$$
$$= 7.5 \times 10^{-6} \text{ mole / L}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 7.5 \times 10^{-6}$$
$$= -(-6 + 0.83)$$
$$= 5.13$$

أو نطبق المعادلة :

$$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C$$

$$= 7 - 2.37 - 0.5$$
$$= 5.13$$

٦- التحلل المائي للاملاح الناتجة من تفاعل حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة – Hydrolysis of Salts of weak acid and weak base

---

تتحلل الأيونات الموجبة لهذه الاملاح مكونة محلولا حامضيا . في حين تتحلــــل ايوناتها السالبة معطية محلولا قاعديا . أي أن كلا الأيونين (السالب والموجب) يتحللان مائيا . ولعل من ابسط واعم الامثلة لهذه المحاليل هو المحلول المائي لسيانيد الامونيـــوم (NH_4CN) وخلات الامونيوم $NH_4C_2H_3O_2$ ويتعين (pH) المحلول الناتج من التحلل المائي النسبي لتفاعل كلا الأيونين الذي يتكون الملح منهما . فعندمـــا تذوب خلات الامونيوم في الماء فأن الملح يعاني من تحلل مائي عال بسبب كون حامض الخليك والامونيا الكتروليتين ضعيفين وأن التفاعلات العكوس تأخذ مكانها في المحلول .

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad \dots (1)$$

$$C_2H_3O_2^- + HOH \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^- \quad \dots (2)$$

$$2HOH \rightarrow OH^- + H_3O^+ \quad \dots (3)$$

وعلى ذلك فان التفاعل النهائي سيكون :

$$NH_4^+ + C_2H_3O_2^- \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + NH_3 \quad \dots (4)$$

وسيكون ثابت التحلل المائي للتفاعل (4) :

$$K_h = \frac{[HC_2H_3O_2][NH_3]}{[C_2H_3O_2^-][NH_4^+]} \quad \dots (a)$$

كما ان ثابت التحلل المائي للقاعدة الضعيفة (أيون موجب) مثل (NH_4^+) هو :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad \dots (b)$$

كما ان ثابت التحلل المائي لحامض ضعيف (أيون سالب) مثل ($C_2H_3O_2^-$) هو :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} \quad \dots (c)$$

كما ان تأين الماء او ثابتة :

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

ان درجة التحلل المائي لمثل هذه الاملاح تعتمد على قوة الحامض وقوة القاعدة . وبسبب بتأين القوة النسبية لأيونات (NH_4^+) و ($C_2H_3O_2^-$) لسحب أيونات (H_3O^+) (OH^-) على التوالي . وحيث يشكل تركيز الأخيرين ثابت تأين الماء K_w فأن العلاقة بين هذه الحدود تحدد قيمتها بقسمة ثابت تأين الماء على الحدود الاخرى الواردة في (c) و (b) سابقا اي أن :

$$\frac{[H_3O^+]\;[OH^-]}{\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]}} = \frac{K_w}{\frac{K_w}{K_b} \times \frac{K_w}{K_a}}$$

$$\therefore [H_3O^+][OH^-] \times \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} \times \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2][OH^-]}$$

$$= K_w \times \frac{K_b}{K_w} \times \frac{K_a}{K_w}$$

$$\therefore \frac{[NH_4^+][C_2H_3O_2^-]}{[NH_3][HC_2H_3O_2]} = \frac{K_b K_a}{K_w}$$

وبالمقارنة واستعمال العلاقة (a) والتعويض وعكسها ينتج أن :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{[NH_3][HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

أو أن

$$\frac{[\text{Base}]\;[\text{Acid}]}{[\text{unhydrolised Base}]\;[\text{unhydrolised Acid}]}$$

وبصورة عامة وبالتعويض عن التراكيز برموز لها ينتج أن :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{[B]\;[A]}{[BH^+]\;[A^-]} = \frac{[\text{Base}]\;[\text{Acid}]}{[\text{Unhydrolised Sal't}]}$$

وذلك لان الملح غير المتحلل هو A(BH) ينتج من اتحاد (A^-) , (BA^+)

وبفرض ان درجة التحلل في محلول تركيزه (C) مول / لترفأن :

$[HC_2H_3O_2] = C$ او الحامض $[HA] = [NH_3]$ او القاعدة $[B]$

$[C_2H_3O_2^-] = (1-x)C$ اوالحامض غيرالمتحلل $[A^-] = [NH_4^+]$ اوالقاعدةغيرالمتحللة $[BH^+]$

$$\therefore K_h = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

$$\therefore \alpha = K_h / (1 + \sqrt{K_h}).$$

وبما ان (α) ذات قيمة قليلة جدا فأن : $1 = (1-\alpha)^2$

$$\therefore \alpha = \sqrt{K_h}$$

ولما كانت :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

وبالتعويض

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

ولان للمواد المتفاعلة كما يظهر من المعادلة (4) تراكيز متساوية تنتج عنها تراكيز متساوية من المواد الناتجة من التفاعل وبتعويض ذلك في المعادلة (C) فأن :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{[HC_2H_3O_2]^2}{C^2}$$

$$\therefore [HC_2H_3O_2] = C\sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} \quad \dots (f)$$

وحيث ان :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

وبالتعويض في المعادلة (f) ينتج أن :

$$\frac{[H_3O^+][HC_2H_3O_2]}{K_a} = C\sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

ولان $[C_2H_3O_2^-]$ كما افترض يساوي (C)

$$\therefore \frac{[H_3O^+]C}{K_a} = C\sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

وبالاختصار ينتج أن :

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_w \cdot K_a^2}{K_a \cdot K_b}$$

$$\therefore [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

أو أن :

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b} \quad ...(g)$$

يتضح من المعادلة (g) ووفقاً للفرضيات التي بنيت مايلي :

1 - اذا كانت ثابت تفكك الحامض مساو لثابت تفكك القاعدة اي ان $K_a = K_b$
فأن المحلول الناتج محلول متعادل فيه الـ $pH = \frac{1}{2} pK_w = 7$

2- وأن كانت $K_a > K_b$ فأن حامضية المحلول الـ $pH < 7$ ولذلك فهوحامضي .

3- أن كانت $K_a < K_b$ فان (pH) المحلول > 7 ولذلك فالمحلول قاعدي .

مثال :

احسب درجة تأين محلول خلات الصوديوم ($NH_4C_2H_3O_2$) الذي تركيزه (0.1M) في الدرجة الحرارية الاعتيادية اذا كان $K_b=1.82\times10^{-5}, K_a=1.8\times10^{-5}$

الحل :

$$NH_4^+ + C_2H_3O_2^- \rightleftharpoons NH_3 + HC_2H_3O_2$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{[NH_3][HC_2H_3O_2]}{[NH_4^+][C_2H_3O_2^-]}$$

وبالتعويض ينتج

$$K_h = \frac{10^{14}}{1.82 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}} = 3.1 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = \sqrt{K_h} = 3\cdot1 \times 10^{-5} = 5.5 \times 10^{-3}$$

أي أن درجة التحلل المائي للملح تساوي (0.55%)

5- التحلل المائي للأيونات (الاملاح المتعددة السالبية - Hydrolysis of diprotic Anions ;

ضمن الجزء الاول من موضوع التحلل المائي . تحلل الاملاح الناتجة من تفاعل الحوامض الضعيفة والقواعد القوية من تلك الاملاح التي ترتبط أيوناتها السالبة في تكوينها

للحامض بأيون واحد من أيونات الهيدروجين وتسمى مثل هذه الأيونات باسم الأيونات الآحادية السالبة monoprotic anion . أما الذي سيتحدث عنها باختصار فيما يلي فهو التحلل المائي للأيونات المتعددة السالبة Diprotic Anion · أن أي ملح من هذا النوع ينتج في المحلول أيوناً سالبا يقبل الاتحاد نظريا مع أيونين موجبين للهيدروجين(بروتونين) ومن أمثلة هذه الاملاح (Na_2CO_3) . (Na_2S).

ففي حالة الكاربونات يتم الحصول على أيونين موجبين للصوديوم بعد تمام تأينها مقابل أيون سالب واحد من الكاربونات كما يلي :

$$NaCO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^=$$

وعندما يتفاعل أيون الكاربونات السالب مع الماء فأن هذا التفاعل يتم على خطوتين هما :

$$CO_3^= + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 5.61 \times 10^{-11} \quad \ldots(1)$$

$$HCO_3^- + HOH \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2C_{O^3}]} = 4.31 \times 10^{-7} \quad \ldots(2)$$

وبما أن

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

فأن مدى حدوث أيا من هذين التفاعلين تعتمد على القيمة النسبية لثابت تأين الحوامض الناتجة مقارنة مع ثابت تأين الماء وعلى ذلك فأن التفاعل (1) يتم أو يحدث لمدى اكبر مما يتوقع للتفاعل الثاني. وللسبب السابق الذي يمكن ايضاحه حسابيا على الوجه التالي :

فللتفاعل (1)

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3}$$

وللتفاعل (2) بالتعويض :

$$= \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}$$

وعلى هذا فلحساب التحلل المائي لكاربونات الصوديوم فأن معادلة التفاعل الاول هي التي تستعمل في حين أن معادلة التفاعل الثاني تستعمل لايجاد درجة تحلل ملح الحامض.

مثـــال :

مادرجة التحلل المائي لكاربونات الصوديوم الذي تركيزه (0.1M) و (pH) محلولها اذا كانت $pK_a = 10.26$

الحـــل :

تتحلل أيونات الكاربونات على خطوتين هما :

$$CO_3^{=} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad ...(1)$$

$$HCO_3^- + HOH \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \quad ...(2)$$

أن كمية أيونات (OH^-) الناتجة من التفاعل (2) قليلة جدا بالقياس لما يحصل عليها من التفاعل الاول بسبب كون حامض الكاربونيك ليس بالحامض الضعيف كما هو الحال بالنسبة لحامض (HCO_3^-) .كما أن أيونات الهيدروكسيد (OH^-) الناتجة من التفاعل الاول تعمل على خفض التحلل المائي لـ (HCO_3^-) في التفاعل (2) وعلى هذا فأن التحلل المائي للتفاعل الاول هو الذي يجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار :

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5.61 \times 10^{-11}} = 1.79 \times 10^{-4}$$

وبفرض أن درجة التحلل هي (α) عليه فأن :

$$K_h = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

$$\therefore 1.79 \times 10^{-4} = \frac{0.1\,\alpha^2}{1-\alpha}$$

وحيث أن : $1 \simeq 1 - \alpha$

$\therefore \alpha = 0.0423$ أو $4.23\ \%$

ولحساب (pH) المحلول بالامكان استعمال المعادلة (5) أي أن :

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$= 7 + \frac{1}{2} \times 1.26 + \frac{1}{2} \log (0.1)$$

$$= 12.13 + \frac{1}{2} (-1)$$

$$= 11.62$$

- أسئلة وتمارين -

1 - ماذا يقصد بالتحلل المائي ؟ وما علاقة (pH) المحلول بنوع الملح المتحلـل ؟

2 - الى كـم قسم يمكـن أن تصنف الأمـلاح بالنسبـة لتـأثير محلولـها على ورقـة عباد الشمس ؟

3 - مادرجة التحلل المائي لملح مـا ؟ هل يصح هذا القول على (Na_2SO_4) ؟

4 - مـا علاقة ثابت تفكك الحامض وثابت تفكك القاعدة التي نتج عنهما الملـــح المتحلل مائياً على (pH) المحلول ؟ اعط مثلاً لذلك .

5 - فسر مـايلـــي / -

أ) أن درجة التحلل المائي لبعض الأملاح تعتمد على قوة الحامض وقوة القاعدة .

ب) ان درجة التحلل المائي لبعض الأملاح تزداد كلما زاد تخفيف المحلـــول وانخفضت قوة القاعدة .

ج) ان الملـح الناتـج مـن تفاعـل حامض قـوي وقـاعدة ضعيفـة يسلـك مسلـك الالكتروليت القوي .

د) العلاقة بين درجة التحلل المائي للملح وثابت التحلل .

6 - جِد تركيز (OH^-) ودرجة التحلل المائي و (pH) محلول تركيزه (0.2MKCN) علماً بأن $K_a = 2.1 \times 10^{-9}$ لحامض(HCN)و $pK_a = 8.68$.

(pH = 10.99 , = % ؟ 0.49)

7 - احسب $[OH^-]$ في محلول تركيزه 1M NaOCN علماً بأن (K_a) لحـامض الهيدروسيانيك 1.2×10^{-4} ؟

8 - كم هو pH محلول بيكربونات الصوديوم الذي تركيزه (0.1M) اذا كانت

$pK_a = 10.26 , K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11} , K_{a_1} = 4.3 \times 10^{-7}$

(pH = 11.62).

9 - احسب درجة التحلل المائي وثابته و (pH) محلول تركيزه $(0.1M\ Na_2S)$ بدرجة حرارة الغرفة . علما أن ثوابت (H_2S) هي التالية

$$K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-15} , K_{a_1} = 9.1 \times 10^{-8}$$

(13 = pH, %. 99 = %. 44 = α , 8·3 = K_h)

10 - احسب (أ) pH محلول سيانيد الامونيوم الذي تركيزه 0.1M

(pH = 9.20)

(ب) درجة التحلل المائي لهذا الملح اذا علمت أن (K_a) للأمونيا = 1.8×10^{-5} وان (K_a) لحامض الهيدروسيانيك 7.2×10^{-10} وان $10^{-14} = K_w$

($\alpha = 0.047$ mole / L)

تأثير أو فعل الأيون المشترك Common Ion Effect

عندما ينتج أيونين متشابهين بسبب تأين مادتين أو اكثر ضمن محلول فيؤديان الى التأثير على سرعة احد اتجاهات التفاعل العكوس التي تؤدي لزيادة درجة تأين أوتفكك الجزيئة او القسم غير المتأين منها وبالعكس . فأن الأيونين المتشابهين في المحلول يدعيان الايون المشترك كما يسمى تأثير هما بتأثير اوفعل الايون المشترك . فاضافة خلات الصوديوم ($CH_3COO\,Na$) مثلا الى محلول حامض الخليك . تتسبب في انخفاض درجة تأين حامض الخليك كنتيجة لاتحاد أيون الخلات – الاسيتات $C_2H_3O_2^-$ – الناتجة (وهي مايدعى في هذه الحالة الأيون المشترك) من تأين خلات الصوديوم مع أيون الهيدروكسونيوم الناتج من تأين حامض الخليك لتكوين حامض الخليك تنتج عنه زيادة تركيز جزيئة الحامض غير المتأينة . ولذلك فأن زيادة تركيز أيون الخلات باضافة خلات الصوديوم يتسبب في انخفاض تركيز أيون الهيدروكسونيوم الناتج من تأين الحامض اوتفككه (اي ازدياد سرعة التفاعل S_1 في أ) وبالتالي انخفاض (pH) المحلول .

وباختصار يمكن التعبير عن هذه الحقائق ومناقشتها بالخطوات التالية :

أ) يتأين الحامض ويكون تفاعله عند حالة التوازن هو الآتي : –

$$CH_3COOH + HOH \underset{S_2}{\overset{S_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H_3O^+$$

ب) يتأين ملح خلات الصوديوم (100) فينتج :

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

ان زيادة تركيز أيون الخلات (CH_3COO^-) في المحلول نتيجة تأين خلات الصوديوم في (ب) تعمل على اعادة توازن التفاعل (أ) وفقاً لقاعدة لوشاتلية بخفض تركيز أيون الخلات في المحلول عن طريق اتحاده مع أيون الهيدروكسونيوم في الخطوة (أ) وبهذا تزداد سرعة التفاعل (S_2) مسببة انخفاض درجة تأين أوتفكك الحامض .

ان اضافة كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) الى محلول الأمونيا . المعبرعنهما في التفاعلين (ج) ينتج عن تأين هيدروكسيد الأمونيوم تكوين أيونات الأمونيوم (NH_4^+) والهيدروكسيد (OH^-) و(د) الذي يشير لتأين كلوريد الامونيوم (NH_4Cl) بنسبة

- (100 %) معطياً أيونات الأمونيوم (NH_4^+) والكلوريد (Cl). يؤدي الى زيـــادة أيونات الأمونيوم في المحلول بما يستدعي اعادة توازن التفاعل (ج) وفقاً لقاعدة لوشاتلية بخفض تركيز أيونات الأمونيوم باتحادها مع أيون الهيدروكسيد في (ج) وعندها تزداد سرعة التفاعل (S_2) التي ينتج عنها خفض درجة تأين القاعدة .

$$NH_3 + HOH \underset{S_2}{\overset{S_1}{\rightleftharpoons}} NH_4^+ + OH^- \quad \ldots (ج)$$

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^- \quad (د)$$

يدعى التأثير الناتج عن تركيز أحد الأيونات المسببة عن تغيير تركيز الأيون الثاني بأسم تأثير أوفعل الأيون المشترك . فاضافة خلات الصوديوم في المثال الأول تسبب في انخفاض تركيز أيون الهيدروكسونيوم لغرض تثبيت التوازن عند قيمته المعروفة لهذا التفـاعـــل المساوية (1.8×10^{-5}) وعلى هذا فان درجة تفكك أوتأين حامض الخليك بعد اضافة خلات الصوديوم هي أقل من درجة تفكك الحامض حين يكون لوحده في المحلول . وتصدق نفس هذه المناقشة على مثال اضافة كلوريد الأمونيوم الى محلول الأمونـــيا (ثابت التفاعل 1.8×10^{-5}) في المثال الثاني ولهذا فان درجة تأين القاعدة تنخفض باضافة كلوريد الأمونيوم .

ويصدق مبدأ تأثير الأيون المشترك على تأين الحوامض والقواعد الضعيفة باضافة أحد املاحهما الذائبة حيث ينخفض تأين حامض الفوسفوريك (H_3PO_4) باضافـــة (K_3PO_4) أو ($NaPO_4$) وحامض الكبريتوز باضافة (K_2SO_3) وهيدروكسيد الأمونيوم كما سبق ذكره .

ويمكن خفض تأين الحامض الضعيف باضافة حامض قوي اليه وفي هذه الحالة يكون أيون الهيدروجين H^+ هو الأيون المشترك . فعند اضافة (HCl) الى حامض (H_2S) الضعيف كما في التفاعلات التالية : -

$$H_2S + 2H_2O \underset{S_2}{\overset{S_1}{\rightleftharpoons}} 2H_3O^+ + S^= \quad (أ)$$

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- \quad \ldots\ldots (ب)$$

يتضح بأن ازدياد تركيز ايون الهيدروكسونيوم (أيون الهيدروجين) الناتج من تأين (HCl) في (ب) ستعمل على انحراف عملية توازن التفاعل (أ) نحو اليسار مما يؤدي الى

انخفاض تركيز أيون الكبريتيد ($S^{=}$) وبالتالي زيادة تركيز الحامض الضعيف غير المتأين (H_2S) . وهكذا فان تركيز أيون الكبريتيد في محلول (H_2S) ينخفض بـزيادة حامضية المحلول والعكس بالعكس . واستنادا لهذه الحقيقة أمكن فصل الأيونات الموجبة لعناصر مجموعة النحاس – الزرنيخ باستعمال تركيز أعلى من أيونات الكبريتيد وفصل كبريتيدات مجموعة الالمنيوم – نيكل باستعمال تركيز أعلى من أيونات الكبريتيد وذلك بترسيب الاولى في وسط حامضي باستعمال (HCl) والثانية من وسط قاعدي باستعمال (NH_4OH) . أن انخفاض تركيز أيون الهيدروكسيد OH^- الناتج من تأين (NH_4OH) . باضافة (NH_4Cl) يستخدم في التحليل الوصفي لترسيب مجموعتي الألمنيـــوم – النيكل والباريوم – المغنيسيوم .

وينبغي أن يكون مفهوماً بأن فعل أوتأثير الأيون المشترك لايمكن أن يحصل للحوامض القوية مثل (HCl) و (HNO_3) و ($HClO_4$) و (H_2SO_4) ولا للقواعد القوية مثل (KOH) و (NaOH) و $Ba(OH)_2$ وذلك لأن الحوامض القوية والقواعد القوية مركبات الكتروليتية قوية تتأين كلياً (100 ٪) في محاليلها المـــائيـــة .

مثـــــال :

ماتركيز أيون الكبريتيد ($S^{=}$) في محلول 0.25M HCl مشبع بـ (H_2S) . اذا علمت بأن تركيز المحلول المشبع (H_2S) حوالي (0.1M) ؟

الحـــــل :

يمكن اظهار فعل الأيون المشترك بحساب تركيز أيون (H^+) وأيون ($S^{=}$) قبل وبعد اضافة الحامض والمقارنة بين النتائج .

ان (H_2S) يتأين وفقاً للخطوات التالية :

$$H_2S + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \therefore K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-8} \quad (1)$$

$$HS^- + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + S^= \therefore K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][S^=]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-15} \quad (2)$$

(3) وعند اضافة (HCl) فأن : –

$$HCl + HOH \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

ومن حيث المبدأ فأن زيادة تركيز (H_3O^+) الناتجة من تأين الحامض (HCl) ستتحد مجددا مع الـكميات الناتجة لـ (HS^-) من تفكك (H_2S) بما يؤدي الى تفاعل (HS^-) مع أيون الهيدروجين في (1) ينتج عنه زيادة نسبة جزيئات (H_2S) غير المتأينة وبالتالي انخفاض تركيز (H_3O^+) في المحلول .

وبمقارنة ثوابت التفاعلات (Ka_1) , (Ka_2) فأن الاولى وفقا لقيمتها هي الفعالة والمؤثرة في التفاعل وأن HS^- , H_3O^+ عمليا متساويين قيمـةكـل منهما (x) بينما تركيز (H_2S) يساوي (0.1M) .

وبالتعويض عن المجاهيل في (Ka_1) , (Ka_2) كما تبين التفاعـلات (1) و (2) اعلاه ينتج أن : -

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{x.x}{H_2S} = \frac{x^2}{0.1} = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$= 9.1 \times 10^{-8} \times 10^{-1} = 9.5 \times 10^{-5}$$

وعليه فأن تركيز (H_3O^+) أو (HS^-) قبل اضافة الحامض $HCl = 9.5 \times 10^{-5}$
ومن تطبيق المعادلة (2) ينتج أن : -

$$Ka_2 = \frac{[H_3O^+][S^=]}{[HS^-]} = \frac{9.5 \times 10^{-5} \times [S^=]}{9.5 \times 10^{-5}} = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [S^=] = 1.2 \times 10^{-5}$$

وعليه فان تركيز أيون الكبريتيد قبل اضافة (0.25M) تساوي (1.2×10^{-5}) وبعد أضافة HCl (0.25 M) فأن مولارية المحلول ستكون مساوية لمولارية (HCl اي 0.25M) وباتباع نفس خطوات الحسابات السابقة والتعويض والعمليات الحسابية الاخرى يتضح أن :

$$[HS^-] = \frac{Ka_1[H_2S]}{[H_3O^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}{0.25} = 3.5 \times 10^{-8}$$

$$[S^=] = \frac{Ka_2[HS^-]}{[H_3O^+]} = \frac{1.2 \times 10^{-15} \times 3.6 \times 10^{-8}}{0.25} = 1.7 \times 10^{-22}$$

أي أن تغيير حامضية محلول (H_2S) المشبع من (0.1M) الى 0.25M) تسبب في تغيير تركيز أيون الكبريتيد أو ($S^=$) من ($1 \times 10^{-}$) الى (1.7×10^{-22}) بسبب تأثير فعل الايون المشترك الذي هو في هذه الحالة أيون الهيدروجين .

– المحاليل المنظمة (المصدة) : Buffer Solution

في كثير من التفاعلات الكيميائية وبخاصة تلك التي تتم في جسم الكائن الحي (النباتي أو الحيواني)أو في المختبرات . تتطلب ثبات (pH) المحلول الذي يتم فيه التفاعل وأن تجاوز التغير في (pH) بحيث لايتجاوز الا حداً ضئيلاً لايعتد به.اذا ماأضيفت لهذا المحلول كمية قليلة من حامض او قاعدة . وهكذا تظهر أهمية المحاليل المنظمة في المختبرات.كما أنها مهمة في المحافظة على (pH) سوائل جسم الكائن الحي . فدم الأنسان كمحلول منظم يتطلب أن يكون اس هيدروجينه ،(pH) في حدود (7.5 - 7.3)

وهكذا فأن مقاومة أي محلول عند اضافة حامض أو قاعدة أو عند التخفيف لتغيير دليل هيدروجينه الـ (pH) يسمى فعل المنظم (Buffer action) ويسمى المحلول الذي يملك صفة عدم تغير الـ (pH) سواء بالتخفيف أو اضافة قليل من حامض أو قاعدة بالمحلول المنظم (أو المحلول المصد) Buffer Solution ويوضح الجدول (19) هذه الخاصية للمحلول المنظم .

المحاليل Soultion	التركيب Composition		الـ pH الأبتدائي	الـ pH بعد التخفيف بنسبة 1 = 10	الـ pH النهائي بعد اضافة (1) مل 0.1MHCl الى 100 مل	الـ pH النهائي بعد اضافة (1) مل من 0.1M NaOH الى 100 مل
الأعتيادية		H_2O	7.00	7.00	3.00	11.00
	0.1M	HCl	1.00	2.00	1.00	1.01
	0.1M	NaOH	13.00	12.00	12.99	13.00
	0.1M	HOAc	2.88	3.88	2.72	3.05
المنظمة	0.1M	NaOAc	8.83	8.38	6.75	11.00
	0.1M	HOAc	4.76	4.76	4.76	4.77
	0.1M	NaOAc				
	0.1M	HOAc	3.76	3.76	3.70	3.80
	0.01M	NaOAc				
	0.01M	HOAc	5.76	5.76	5.71	5.80
	0.1M	NaOAc				
	0.1M	NH_3	9.27	9.27	9.26	9.28
	0.1M	NH_4Cl				

الجدول (19)

تغير (pH) المحاليل المنظمة والأعتيادية باضافة حامض أو قاعدة أو التخفيف

المحاليل المنظمة اعتياديا هي مزيج من محاليل لحوامض ضعيفة مع املاحها مثـــل حامض الخليك وخلات الصوديوم أوقواعد ضعيفة مع أحد املاحها مثل هيدروكسيـد الامونيوم وكلوريد الامونيوم .

ومن أجل تفهم طبيعة أوفعل المحلول المنظم ، بصورة عامة ، سيدرس تفصيـــــلا توازن التفاعل بين :

أ- حامض ضعيف (HA) وأحد املاحه .

أن تفكك الحامض (HA) يتم وفقا للتفاعل التالي : -

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$\therefore K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad ...(1)$$

أو أن :

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \qquad ...(2)$$

أن مثل هذا التوازن ينطبق على مزيج الحامض (HA) وأحد املاحه (MA) . وبفرض أن تركيز الحامض (C_a) وأن تركيز الملح (C_s) . فأن تركيز الجزء غيـــر المتأين من الحامض سيساوي $C_a - [H^+]$. ولأن المحلول متعادل كهربائيا لذلك فأن $A^- = C_s - [H^+]$ (الملح ٪ المتأين) وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة (2) ينتج أن : -

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a - [H^+]}{C_s \quad [H^+]} \qquad ...(3)$$

ومن الممكن حل المعادلة (3) كمعادلة تربيعية ، كما يمكن تبسيطها بحـــذف بعض الحدود التقريبية . فمن المعروف انه وفي أي تفاعل لمزيج من حامض ضعيف مـع احد املاحه . فأن درجة تأينه أوتفككه تخضع ،وبشكل مباشرلتأثيروفعل الأيون المشترك . ووفقا لهذا يصبح بالامكان أهمال تركيز أيون الهيدروجين [H^+] في المعادلة (3) بالقياس الى تركيز الحامض وتركيز الملح وعندئذ يصبح كتابة المعادلة (3) بالشكل التالي : -

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} \qquad ...(4)$$

أو أن :

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Salt}]} \qquad ...(5)$$

وباتخاذ الخطوات الرياضية اللازمة لحساب (pH) المحلول كما درست سابقا يتضح بأن (كيف ... ؟ انجز ذلك بنفسك) :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \qquad ...(6)$$

أو أن :

$$pH = pK_a + \log[\text{Salt}] - \log[\text{Acid}]$$

$$pH = pK_a + \log C_s - \log C_a \qquad ...(7)$$

ب- وبأتباع نفس الاسس الواردة في (أ) السابقة لأشتقاق المعادلتين (6) و (7) يصبح بالامكان حساب (pOH) أو (pH) محلول منظم مكون من مزيج قاعـــدة ضعيفة مع احد املاحها حيث (K_b) ثابت القاعدية وتركيز القاعدة (C_b) وتركيز الملح (C_s)

$$\therefore [OH^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s} \qquad ...(8)$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

$$pOH = pK_b + \log C_s - \log C_b \qquad ...(9)$$

وبالأفادة من العلاقة $[OH^-][H^+] = K_w$ والمعادلة (8) يستحصل على ان :

$$[H^+] = \frac{K_w C_s}{K_b C_b} \qquad ...(10)$$

$$\therefore pH = pK_w - pK_b + \log C_s - \log C_b$$

$$\text{or} \quad pH = 14 - pK_b + \log C_s - \log C_b \qquad ...(11)$$

وقد اطلق على المعادلتين (7) و (11) اللتين تم اشتقاقهما بموجب قانون فعل الكتلة أسم معادلة هندرسون – ها سلبلاخ Henderson – Hasselblach التي تنص على ان القابلية المنظمة للمحاليل تعتمد على النسبة بين تركيز الملح الى تركيز الحامض أو (القاعدة) .

أن تحضير المحاليل المنظمة في المختبر لأغراض الأستعمالات الكيميائية من مزيج محاليل الحوامض او القواعد الضعيفة وأحد أملاحها تعتمد أساساً على النسبة بين تركيزي الحامض أو القاعدة والملح (وفقاً لمعادلة هندرسون – هاسلبلاخ) وليس على تركيز أيا منهما . ويتم تحديد الكميات أو التراكيز حسابياً اولا لتحديد الـ (pH) التقريبي للمحلول ثم تدقق صحة قيم الـ (pH) بأستعمال جهاز قياسه في المختبر . والمعروف أن تركيز الملح والحامض او الملح والقاعدة المستعملتين في تكوين محلول منظم تتراوح بين 0.1M – 1M . ومن أمثلة تحضير المحاليل المنظمة مزج النسب الحجمية التالية $0.2M\ CH_3COOH$ و $0.2M\ CH_3COONa$ كما في الجدول (20)

حامض الخليك 0.2M مقاس بالملترات Xml	محلول 0.2M خلات الصوديوم بالملليلترات Yml	pH
9.0	1.0	3.72
8.0	2.0	4.05
7.0	3.0	4.27
6.0	4.0	4.45
5.0	5.0	4.63
4.0	6.0	4.80
3.1	7.0	4.99
2.1	8.0	5.23
1.0	9.0	5.57

الجدول رقم (20)

تحضير محلول منظم من مزج حجوم معينة لمحلول حامض الخليك بما يلزم من محلول خلات الصوديوم للحصول على محلول ذو pH معين

ومن المعادلة العامة يتضح أنه بتساوى التراكيز المولية للملح والحامض أو القاعدة فأن

$$pK_a = pH$$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

وعندما تكون نسبة الملح الى الحامض تساوي (1:1)

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{1}{1}$$

$$= pK_a + 0$$

أو أن : –

$$\boxed{pH = pK_a}$$

وبنفس الطريقة يظهر أن :

$$\boxed{pH = pK_b}$$

وهذه هي نقطة الحد الأعلى لقابلية الأستيعاب للمحلول المنظم (maximum buffering capacity) فكلما يزداد تركيز الحامض أو الملح وتتغير النسبة . يزداد الـ (pH) أويقل الى حد يقاوم فيه أي تغيير في تركيز الهيدروجين

يمكن توضيح قابلية محلول يحتوي حامض الخليك (HAc) وخلات الصوديوم (NaAc) – محلول منظم – على مقاومة التغيير الكبير في (pH) المحلول فيما لو اضيفت له قاعدة أو حامض بتركيز أو حجم معقول . فالمحلول المنظم الناتج من عملية المزج هذه سيحتوي على تركيز عال من أيونات الخلات او الاستات Ac^- (CH_3COO^-) التي تنتج في المحلول من تأين الملح (خلات الصوديوم NaAc) بشكل رئيس اضافة الى إيونات الخلات الناتجة من تفكك أو تأين الجزء المتفكك من حامض الخليك كما ان المحلول سيكون محتوياً على كمية كبيرة من جزيئات الحامض غير المتفككـــة (HAc) وكمية قليلة من (H_3O^+) الناتج من تأين حامض الخليك المتأين وكما يلي : –

$$HAc + H_2O \underset{S_2}{\overset{S_1}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + Ac \qquad ...(1)$$

$$NaAc \rightarrow Na^+ + Ac \qquad ...(2)$$

$$HAc \longrightarrow H_3O^+ \longrightarrow + 2Ac^-$$

∴ مايحتويه المحلول المنظم في حالة التوازن .

جزيئات حامض الخليك غير المتأينة	أيون الهيدروكسونيوم	أيون الخلات

فاذا ما أضفنا حامض قوي مثل HCl (يتأين 100) الى المحلول المنظم السابق فأن (H_3O^+) المتكون من تأين حامض الهيدروكلوريك :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^- \quad ...(3)$$

سيتفاعل مع أيون الخلات (الاسيتات Ac) لتكوين كمية أخرى من جزيئات حامض الخليك غير المتأينة وبالتالي فأن كمية (H_3O^+) الأساس في المحلول ستكون هي الناتجة فقط من تأين أوتفكك الحامض الاصلي (جزء حامض الخليك القابل للتأين).

أما في حالة اضافة قاعدة قوية مثل NaOH (تتأين 100) فأن أيونات الهيدروكسيد (OH^-) المتكونة من تأين القاعدة :

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \quad ...(4)$$

ستتفاعل مع أيونات (H_3O^+) الناتجة من تأين الجزء المتأين من حامض الخليك بما يؤدي الى انخفاض تركيزه وبالتالي تأين جزء آخر من الحامض غير المتأين لتعويض النقص في (H_3O^+) ومن ثم زيادة تركيز أيون الخلات في المحلول (Ac).

مثال (1) :

ماقيمة (pH) محلول يحتوي (6.0) غم من حامض الخليك و(8.2) غم من خلات الصوديوم ؟ اذا علمت أن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ وأن الوزن الجزيئي لحامض الخليك (60.05) والوزن الجزيئي لخلات الصوديوم (82.05).

الحل :

التركيز المولي للحامض $[C_a] = \dfrac{\text{وزن الحامض}}{\text{وزنه الجزيئي}} = \dfrac{6.0 \text{ غم لتر}}{60.05 \text{ غم لتر}} = 0.1$ مول لتر

التركيز المولي للملح $[C_s] = \dfrac{\text{وزن الملح}}{\text{وزنه الجزيئي}} = \dfrac{8.2 \text{ غم لتر}}{82.05 \text{ غم لتر}} = 0.1$ مول لتر.

بما أن :-

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \left(\frac{0.1}{0.1} \right) M$$

$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1.8 \times 10^{-5})$$

$$= 5 - 0.2553$$

$$= 4.74$$

تعمل الحوامض الأمينية عمل محلول منظم . نظراً لطبيعة تركيبها كمركبات عضوية تحتوي على مجموعة الأمين (NH_2 -) التي تعتبر قاعدة لقابليتها على اكتساب بروتون وتكوين (NH_3^+) ومجموعة الكاربوكسيل (COOH -) كحامض لقابليتها على منح بروتون والتحول الى (COO^- -) . وبذا فان تركيب الحامض الأميني غير المتفكك هو :

$$R - \overset{\overset{NH_3^+}{|}}{\underset{\underset{COO^-}{|}}{C}} - H$$

حيث (R) هي المجموعة الجانبية المحتمل وجودها في أي حامض أميني . ففي الحامض الأميني كلايسين (Glycine) هي هيدروجين وفي الحامض الأميني الالنين (Alanine) هي مجموعة المثيل (CH_3 -)

يدعى الحامض الأميني الممثل بالشكل السابق - أيون ذو شحنة موجبة وشحنة سالبة - اسم الايون الهجين Zwitter Ion أما الأس الهيدروجيني للجزيئة التي تحتوي شحنات موجبة وسالبة من دون محصلة شحنات فيسمى بنقطة تساوي الجهد الكهربائي (Isoelectric point) . وتختلف هذه النقطة من حامض أميني الى آخر . وفي هذا الـ (pH) يعمل الحامض الأميني عمل محلول منظم حيث يستطيع أن يرتبط بأيون هيدروجين الحامض أو أيون (OH^-) الناتج من اضافة القاعدة . فعند اضافة الحامض ترتبط (COO^- -) بأيون الهيدروجين لتمنع ازدياد تركيز (H^+) - الحامضية - أما اضافة القاعدة فأن (NH_3^+) تطلق أو تمنح أيون الهيدروكسيد (OH^-) الناتج من تأين القاعدة بروتونا متحولة الى (NH_2-) ومكونة جزيئة ماء تمنع تغير (pH) المحلول باتجاه قاعديته كالآتي :

$$R - \underset{\underset{COO^-}{|}}{\overset{\overset{NH_3^+}{|}}{C}} - H + H^+ \rightarrow R - \underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{NH_3^+}{|}}{C}} - H$$

$$R - \underset{\underset{COO}{|}}{\overset{\overset{NH_3^+}{|}}{C}} - H + OH^- \rightarrow R - \underset{\underset{COO^-}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}} - H + HOH$$

والاهتمام بضرورة الالمام بالقابلية المنظمة (Buffering ability) للحوامض الامينية مرجعه وقوع البروتينات وهي جزيئات معقدة اساس تكوينها الحوامض الامينية – ضمن المحاليل المنظمة للبلازما والدم . أما الجسيمة المعقدة الاخرى التي تمتلك القابلية المنظمة فهي الهيموكلوبين (Hemoglobin)

ويستعمل اصطلاح الشدة الأيونية Ionic strenth – ورمزها (μ) – للتعبير عن تركيز المحلول المنظم وهي قياس لكل من التركيز المولي للمحلول المنظم والعدد الكلي للأيونات في المحلول أو أن الشدة الأيونية تساوي نصف مجموع حاصل ضرب التراكيز المولية لكل أيون في مربع شحنته أي أن : –

$$\mu = \frac{\Sigma [\text{الأيون}] \times (\text{شحنته})^2}{2}$$

مثال (2)

ماالشدة الأيونية لمحلول 0.05M KCl ؟

الحل :

$$\mu = \frac{\Sigma [\text{الأيون}] (\text{شحنته})^2}{2}$$

$$\mu = \frac{[K^+] \times 1^2 + [Cl^-] \times 1^2}{2}$$

$$= \frac{0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 1^2}{2}$$

$$= 0.05$$

مثال (3) :

ما الشدة الايونية لمحلول $0.02\ M\ K_2SO_4$ ؟

الحل :

$$\mu = \frac{[K^+] \times 1^2 + [K^+] \times 1^2 + [SO_4^{=}] \times 2^2}{2}$$

$$= \frac{2[K^+] \times 1^2 + [SO_4^{=}] \times 2^2}{2}$$

$$= \frac{2(0.02 \times 1) + (0.02 \times 4)}{2}$$

$$= \frac{0.04 + 0.08}{2}$$

$$= 0.06$$

مثال (4)

اذا كانت الثوابت الأيونية لثلاثة حوامض ضعيفة أحادية القاعدة هي الآتية على التوالي : 10^{-4} ، 10^{-5} ، 10^{-6} **فأي من الحوامض تختار لتحضير محلول ذو** $pH = 5$

الحل :

لغرض الوصول الى نقطة الحد الاعلى لقابلية الاستيعاب للمحلول المنظم ينبغي أن يكون :

تركيز الحامض = تركيز الملح

أي أن $\frac{[\text{الحامض}]}{[\text{الملح}]} = 1$

$$\therefore pH = pK_a + \log 1$$

$$pH = pK_a$$

وحيث أن الحامض الوحيد الذي يكون فيه :

$$pH = pK_a$$

هو الحامض الذي ثابته (10^{-5}) كما يلي :

$$pH = -\log 10^{-5}$$

$$pH = pK_a - 5$$

مثال (5) :

احسب قيمة (pH) محلول منظم يتكون من مزيج حامض البوريك (Boric acid) والبورات Borate اذا كان تركيز الاول (0.05 M) وتركيز الثانية (0.01M) و $9.2 = pK_a$.

الحل :

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_s]}{[C_a]}$$

$$pH = 9.2 + \log \frac{0.01}{0.05}$$

$$= 9.2 + 1.3$$

$$= 8.5$$

مثال (6) :

مانسبة (Na_2HPO_4) الى (NaH_2PO_4) اللازمة لتحضير محلول منظم له (pH) يساوي (7.4) أذا كانت $7.1 = pK_a$ ؟

$$pH = pK_a + \log \frac{[Na_2HPO_4]}{[NaH_2PO_4]}$$

وبالتعويض ينتج أن :

$$7.4 = 7.1 + \log \frac{[C_s]}{[C_a]}$$

$$0.3 = \log \frac{[C_s]}{[C_a]}$$

وبايجاد مقابل اللوغارتم للعدد (0.3) ينتج أن :

$$2 = \frac{[C_s]}{[C_a]} = \frac{[\text{الملح}]}{[\text{الحامض}]}$$

∴ نسبة الملح الى الحامض هي 2 : 1

مثـــال (7)

مستعملاً المعلومات التي توفرت من المثال (6) كيف يتم تحضير محلول حجمه لتر واحد (1 لتر) وتركيزه (1M) من المحلول المنظم للفوسفات (phosphate)

الحـــل :

بما ان التركيز المولي للمحلول المنظم هو مجموع التراكيز المولية للملح والحامـض

$$\therefore [\text{الملح}] + [\text{الحامض}] = 1M$$

$$[\text{الملح}] = 1 - [\text{الحامض}]$$

بما ان نسبة التركيز المولي للملح الى التركيز المولي للحامض = 2 : 1 كما تبين من المثال (6)

$$\frac{[\text{الملح}]}{[\text{الحامض}]} = \frac{2}{1} = \frac{1 - [\text{الحامض}]}{[\text{الحامض}]}$$

أو ان $2[\text{الحامض}] = 1 - [\text{الحامض}]$

$$3[\text{الحامض}] = 1$$

$$[\text{الحامـض}] = \frac{1}{3} = 0.33\ M$$

واذن فأن $[\text{الملـح}] = \frac{2}{3} = 0.67\ M$

ولتحضير المحلول المنظم يجب ان نحسب وزن الحامض ووزن الملح بالغرامـات بالافادة من مولاريتهما ووزنهما الجزيئي اللذين يساويان (120) و (140) على التوالي

.·. وزن الحامض $Na_2HPO_4 = 0.33 \times 120 = 39.6$ غم

وزن الملح $NaH_2PO_4 = 0.67 \times 140 = 95.14$ غم

وعلى هذا فان المحلول المنظم يمكن تحضيره من اضافة (39.6 غم) من الحامض و (95.14 غم) من الملح الى دورق حجمي تتم فيه الاذابة ويخفف المحلول الى حجم لتر واحد بالماء المقطر. على أن يتم قياس (pH) باستعمال جهاز قياس الأس الهيد روجيني (pH meter) للتأكد من (pH) المحلول قبل استعمالـه.

- المحاليل المنظمة للدم وعلاقتها بالأس الهيدروجيني (pH)

يعتبر قياس (pH) الدم أحـد أهم عمليات المختبرات السريرية حيث تكـون قيمة (pH) الدم الوريدي ضمن المدى 7.35 - 7.45 ومدى (pH) الدم الشرياني (7.33 7.43). وعندما تكون قيمة (pH) الدم الوريدي أو الدم الشرياني أقل من الأمدية المذكورة يحصل للمريض ما يسمى بحالة الحمـاض (state of acidosis). اما اذا كانت قيمة الـ (pH) أعلى من الأمدية المذكورة فتحصل حالة القلاء state of alkalosis

ويوضح الجدول (21) ادناه تركيب المحاليل المنظمة في الدم.

البلازمـــا	الكريات الدموية الحمراء
$\frac{\text{Na بروتين}}{\text{H بروتين}}$	$\frac{KHbO_2}{HHbO_2}$
$\frac{Na_2HPO_4}{NaH_2PO_4}$	$\frac{K_2HPO_4}{KH_2PO_4}$
$\frac{NaHCO_3}{H_2CO_3}$	$\frac{KHCO_3}{H_2CO_3}$

الجدول رقم (21)

تركيب المحاليل المنظمة في الدم

ملاحظـة: -

أن تركيز الصوديوم (Na) في البلازما عال. لكن تركيز البوتاسيوم (K) في الكريات الدموية الحمراء أعلى (Hb تعني الهيموغلوبيـن)

أن وجود المحاليل المنظمة في الجدول 21 في الدم (أي في البلازما والكريات الدموية الحمراء) يؤدي الى ثبات المدى الطبيعي لـ pH الدم . وتشتمل المحاليل المنظمة للبلازما على الفوسفات (phosphates) ومصل البروتينات Protein serium والمحلول المنظم (حامض الكاربونيك - بيكربونات الصوديوم) . تحتوي الكريات الدموية الحمراء أيضا على المحاليل المنظمة للفوسفات والبيكربونات ولكن بتراكيز مختلفة بالاضافة الى ذلك يعمل الهيموكلوبين (Hemoglobin) عمل محلول منظم في الكريات الدموية الحمراء .

مثـال (8) :

ما نسبة تركيز الملح الى تركيز الحامض في الدم عند المدى الطبيعي للـ (pH) لمحلول منظم في الدم مكون من حامض الكاربونيك وبيكربونات الصوديوم اذا علمت أن (pK_a) لحامض الكاربونيك في مصل الدم تساوي 6.10 (وهي أقل من pK_a الاعتيادية للحامض بسبب احتواء مصل الدم على كهارل (الكتروليتات) أولية Primary electrolytes وبروتينات Proteins وشحوم (lipids) ؟

الحـل : -

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_s]}{[C_a]}$$

$$7.4 = 6.1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$\therefore \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1.3$$

وبايجاد مقابل اللوغارتم للعدد (1.3) ينتج أن

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{20}{1}$$

∴ نسبة الملح الى الحامض عند المدى الطبيعي للدم هي 20 : 1

مثـال (9) :

جد تركيز أيون الهيدروكسونيوم H_3O^+ لحامض الخليك الذي تركيـــــزه (0.1M) علماً بأن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

الحـــل :

يتأين حامض الخليك أويتفكك في الماء وفقاً للمعادلة التاليـــة :-

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

وبفرض أن (x) = تركيز (H_3O^+) مول / لترفأن (x) يجب أن يكون تركيز CH_3COO^- مول لتر (لماذا ؟) . وعندئذ فأن $0.1 - x$ مول / لتـر هو تركيز (CH_3COOH) غير المتأين . وعند حصول حالة التوازن في التفاعـــل فأن تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل قبل بدء التفاعل وعند التوازن تكون :-

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
أ) التراكيز قبل التفاعل	0.1	0	0
ب) التراكيز بعد التوازن	0.1 − x	x	x

وحيث أن ثابت الحامض يعبر عنه كمايلي :-

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

وبالتعويض ينتج أن :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[x][x]}{0.1 - x}$$

وحيث أن (x) كمية قليلة بالنسبة الى (0.1) فأن :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1}$$

$$x = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mole / L}$$

$$\therefore pH = -\log(1.34 \times 10^{-3})$$

$$= -(-3 + 0.127) = 2.873$$

مثـــال (10) :

اضيفت (10)مل من (0.2M NaOH) الى محلول حجمه (50) مل من (0.1M HAc) . أحسب (pH) المحلول الناتج اذا علمت بأن :
$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

الحـــل :

قبل حصول التفاعل فأن كمية المذاب في المحلولين هي :-

$$(50\ ml)(0.1\ g - meq\ \ ml) = 5.0\ g - meq\ HAc$$
$$(10\ ml)(0.2\ g - meq\ \ ml) = 2.0\ g - meq\ NaAc$$

وعلى هذا فأن المحلول هومحلول منظم لأنه يحتوي على حامض ضعيف (حامـــض الخليك) وأيونات الأسيتات الناتجة عن تأين اسيتات الصوديوم . وعلى هذا فأن عيارية حامض الخليك لن تبقى (0.1) كما كانت سابقاً لكون قسماً منه أستهلك للتحول الى خلات الصوديوم كنتيجة لتفاعله مع (NaOH) ولأن حجمه قد ازداد الى (60) مل (الذي هو حجم الحامض الأصل + حجم القاعدة . 50 + 10 = 60)

$$\therefore [C_a] = \frac{30q - meq}{60ml} = 0.050g - meq\ ml$$
$$[C_s] = \frac{2.0g - meq}{60\,ml} = 0.033g - meq\ \ ml$$

$$= 0.033M$$ أو

$$[H_3O^+] = K_a - \frac{C_a}{C_s}$$
$$= 1.8 \times 10^{-5} - \frac{0.05}{0.033}$$
$$= 2.74 \times 10^{-5}$$
$$pH = -\log(2.74 \times 10^{-5})$$
$$= -(-5 + 0.255) = 4.74$$

وعلى هذا وبمقارنة نتائج المثال (9) فأن أضافة (0.1M NaOH) للحامض تسبب في تكوين الخلات التي غيرت تركيز أيون الهيدروجين [H^+] مـــن 1.34×10^{-3} الى (1.8×10^{-5}) أو أن (pH) المحلول تغير من (2.87) الى (4.74) .

ومثل هذه النتيجة يمكن أن تلاحظ بأضافة (0.1M) من خلات الصوديوم الى $0.1M\ CH_3COOH$ في اللتر الواحد .

في هذه المسألة يمكن أن يوضح فعل الأيون المشترك بمقارنة تركيز $[H^+]$ أو (pH) المحلول بعد اضافة الخلات . ولحساب ذلك يمكن التعبير عن التفاعلات كاملة كمايلي :-

تأيــن الحامض	$CH_3COOH \rightleftharpoons$	$H^+ +$	CH_3COO
التراكيــز قبل التأيــن	0.1M	0	0
التراكيــز بعد التوازن	0.1M − x	x	x
تأين الملح 100	$CH_3COONa \rightarrow$	$CH_3COO^- +$	Na^+
التراكيــز قبل التأيــن	0. 1	0	0
التراكيز بعــد التأيــن	0	0. 1	0. 1

التفاعــل النهائــي	$CH_3COOH \rightleftharpoons$	$H^+ +$	CH_3COO^-
التراكيز في التفاعل النهائي	0.1 − x	x	0.1 − x

حيث أن :

$$K_a = \frac{[H^-][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\therefore [H^+] = \frac{K_a [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

وبالتعويض بأعتبار أن قيمة (x) قليلة جداً يمكن أهمالها بالقياس الى (0.1)

$$[H^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} (0.1 - x)}{(0.1 + x)}$$

$$= \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore pH = -\log[H^+] = -\log(1.85 \times 10^{-5})$$

$$= -(-5 - 0.755)$$

$$= 4.74$$

مثـال (11) :

ماتأثيـر اضافة ($0.1M\ NH_4Cl$) على درجة تفكك لتر واحـد مـن ($0.1M\ NH_3$) .

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

التركيز قبل التفكك	0.1	0	0
التركيـز بعد التوازن	$0.1 - x$	x	x
تأين الملـح	$NH_4Cl \rightarrow$	NH_4^+	$+ Cl^-$
التركيز قبل التأيـن	0.1	0	0
التركيز بعد التأين	0	0.1	0.1
التفاعل النهائي	$NH_4OH \rightleftharpoons$	NH_4^+	$+ OH$
تراكيز التفاعل النهائي بعد الأضافة	$0.1 - x$	$0.1 - x$	x

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$\therefore [OH^-] = \frac{K_b[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-5}(0.1 - x)}{(0.1 - x)}$$

وحيث أن قيمة (x) صغيرة جداً يمكن اهمالها قياساً الى (0.1) :

$$\therefore [OH^-] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

بما أن درجة التفكك يعبر عنها ب $\frac{[OH^-]}{M}$

$$\therefore \alpha = \frac{[OH^-]}{M} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-4}$$

ومنه يظهر أن درجة تفكك هيدروكسيد الامونيوم التي حسبت في مسائل اخرى تساوي (1.3×10^{-2}) وأن تركيز أيون الهيدروكسيد (1.34×10^{-3}) قد تغيرت قيمتها عند اضافة كلوريد الامونيوم فأصبحتا ($1.8 \times 10^{-}$) للاولى و(1.8×10^{-5}) للثانية .

مثال (12) :

جد (pH) محلول (0.15M HCN) الذي يحتوي على (0.22 مول لتر) من (KCN) علماً أن $K_a = 2.1 \times 10^{-9}$

تأين الحامض

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

التركيز قبل التأين

$$0.15 \quad 0 \quad 0$$

التراكيز بعد التوازن وقبل الاضافة

$$0.15 - x \quad x \quad x$$

تأين الملح

$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$

التركيز بعد التأين

$$0 \quad 0.22 \quad 0.22$$

التراكيز النهائية

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

$$0.15 - x \qquad 0.22 + x$$

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 2.1 \times 10^{-9} = \frac{(x)(0.22 + x)}{(0.15 - x)}$$

وباهمال قيمة (x) لقلة قيمتها :

$$\therefore \frac{0.22\,x}{0.15} = 2.1 \times 10^{-9}$$

$$= 1.43 \times 10^{-9}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1.43 \times 10^{-9})$$

$$= -(-9 + 0.16) = 8.84$$

أسئلة وتمارين

1 ما المقصود بالأيون المشترك ؟ وما تأثير وجوده في المحاليل ؟ مثل لذلك مقروناً بمعادلات التفاعل .

2 لماذا لايمكن تحضير المحلول المنظم من مزج قواعد قوية أو حوامض قوية مع ملح كل منهما .

3 مم يتكون المحلول المنظم ؟ .. علل اجابتك علمياً .

4 ما أهمية المحاليل المنظمة في الفعاليات الحيوية للكائن الحي ؟

5 ماالشدة الأيونية للمحلول المنظم وكيف يتم حسابها ؟

6 اشتق رياضياً معادلة هندرسون - هاسلباخ للمحاليل المنظمة .

7 ما (pH) محلول حجمه (250) مل من ($0.1M\ NH_4OH$) اذيب فيها (4) غم من (NH_4NO_3) . علماً بأن $pK_b = 9.2$

($pH = 8.9$)

8 احسب تركيز الهيدروكسيد [OH^-] في المحلول ($0.25M\ N_2H_5OH$) و ($0.2M\ N_2H_5Cl$) . علماً أن $K_b = 3 \times 10^{-6}$

($[OH^-] = 3.8 \times 10^{-6}$)

9 ما تركيز أيون الكبريتيد [$S^{=}$] الناتج من تأين (H_2S) ؟ ما تأثير الأيون المشترك على تركيز أيون الكبريتيد [$S^{=}$] في محلول مشبع (H_2S) من ($0.25M\ HCl$) . علما بأن تركيز المحلول المشبع لـ (H_2S) حوالي ($0.1M$) (باضافة الحامض)

($[S^{=}] = 1.2 \times 10^{-?}$, 1.7×10^{-22})

10 احسب تركيز حامض الفورميك ($H\ COOH$) لتحضير محلول منظم $pH = 4.0$ عندما يكون تركيز فورمات الصوديوم ($H\ COONa$) $0.05M$ علما أن $pK_a = 3.75$

11 ماهو (pH) محلول منظم حضر بتخفيف (6.36) غم من كاربونـــات الصوديوم (Na_2CO_3) (الوزن الجزيئي 105.99) و (3.36) غم من بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ (الوزن الجزيئي 84.01) الى (1) لتر . علما أن $pK_a = 10.34$ ؟ .

12 مانسبة تركيز (حامض السيانيد ، ملح السيانيد) لتحضير محلول منظم ذو $pH = 3.50$ علما أن $pK_a = 3.92$ ؟ .

13 لمحلول منظم من ($0.1M\ HC_2H_3O_2$) و ($0.1M\ Na_2C_2H_3O_2$) حجمه لتر واحد . أذيب (0.01) مول من غاز (HCl) . أن افترض عدم وجود أي تغيير في الحجم (أ) احسب تركيز (H^+) قبل اضافة غاز (HCl) (ب) احسب تركيز (H^+) بعد اضافة غاز (HCl) (ج) علل نتائج حساباتك !.

(أ 1.8×10^{-5} . ب 3×10^{-5})

14- جد (pH) محلول ناتج من اضافة (25.1) مل ($0.2N\ NaOH$) الى (25) مل من ($0.2N\ HC_2H_3O_2$) آخذ بنظر الاعتبار التغير في الحجم ؟

(10.6)

15- احسب (pH) المحلول المنظم الناتج من مزج (أ) $0.1M\ HC_2H_3O_2$ مع $0.01M\ C_2H_3O_2K$ (ب) $0.01M\ C_2H_3O_2K$ مع $0.05M\ C_2H_3O_2K$

(أ 4.73 . ب 5.43)

16 جد (pH) المحلول الذي يحتوي $0.2M\ NH_4OH$ و $0.02M\ NH_4Cl$

(10.25)

17- يحتوي محلول حجمه لتر واحد على $0.056M\ NH_4OH$ و $0.1M\ NH_4Cl$ احسب (pH) المحلول وكم تتغير قيمته عند اضافة (أ) $0.001M\ NaOH$ (ب) $0.001M\ HCl$ الى حجم المحلول .

(pH المحلول = 9.00 أ- 9.01 ب 8.99)

المصادر

1 Alexeyev. v. Quantitative Analysis Foreign Languges Publishing house. Moscow 1968.

2 Basset, J.A., etal. Vogel textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 4th Edition, Longman group Ltd'· London 1978.

3 Day. R.A.. Underwood. A.L.. Quantitative Analysis. Newjersy. 1967

4- Kolthoff. I.M.. Sandell. E.B., Mechan. F.J.. and Stanley Bruchenstain. Quantitative Chemical Analysis. 4th Edition Mcmillan. Newyork. 1969.

5- Skoog. D.A.. and West. D.M., Fundamontals of Analytical Chemistry. 2nd Edition. Holt Reinghart and winston. London. 1974.

6 Gilreath. E.S. Elementry Quantitative Chemistry W.H. Freeman and Company. San Francisco. 1969.

7- Stranks. D.R. and others Chemistry Astructural View. 2nd Edition Cambridge University Press. 1970.

8 Quagliano. J.V. Chemistry. 2nd Rdition Printice Hall. Inc. 1963.

9 Richard E. Dickerson. Harry B. Gray and Gilbert P.Haight Chemical Principles. 2nd Edition W.A. Benjamin. Inc. Menlopark. London. Sydney. 1974.

10- Chemical Principles William L. Masterton Emil J. Slownski W.B. Saundero Company. London. 1966

11 الكيمياء التحليلية الكمية
د. مجيد محمد علي القيسي . د. جواد سلمان البدري. د. عالية بشار. د. كنعان جميل
د. سامي كيرلس طوبيا .
جامعة بغداد – كلية العلوم 1978

12- التحليل الكيميائي
د. شفيق علي الخشن
دار المعارف – مصر 1964

13- مقدمة في الكيمياء التحليلية والفيزيائية
د. مهدي ناجي الزكوم
جامعة البصرة – كلية العلوم 1977



الباب الثالث

الفصل الأول

المحاليل الغروية

الحلول والضغط الحلولي (الأزموز والضغط الأزموزي)

– المحاليل الغروية (Colloidal Solutions) –

تبين مما تقدم بأن الانتشار الجزيئي المتجانس لمادتين أو أكثر في أية حالة لهما يدعى بالمحلول (Solution) . تتميز دقائق المذاب في المحلول الحقيقي من انواعه بصغر حجمها المتناهي .لوجودها فيه بشكل جزيئات مثل جزيئات الكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ في الماء وعندها يعرف بالمحلول الجزيئي (Molecular Solution)، أو أيونات منفردة كالجزيئات يصعب تميزها بالعين المجردة أو المجهر مثل أيونات الصوديـــوم (Na^+) والكلوريد (Cl^-) فيطلق عليه المحلول الايوني (Ionic Solution)
ونظراً لصغر حجم الجسيمات الذائبة في المحلول الحقيقي فأن حزمة الاشعة المارة في المحلول لا تحيد عن مسارها (مع أن جزء منها يمتص من قبل المحلول) ومن هنا فأن المحلول الحقيقي محلول غير نشط ضوئياً (Optically inactive) أما دقائق المواد العالقة في محاليلها فصلبه ذات حجوم مرئية تركد بسرعة في قعر الأناء الـــــذي يحتويها . ويمكن فصلها عن المذيب بتأثير وزنها أو بالترشيــــح .

وبين هذين المحلولين اللذين يمثلان النهايتين المتطرفتين للانتشار . هناك الكثير من الحالات التي تكون فيها الدقائق المنتشرة أكبر حجما من الجزيئات والأيونات ولكنها ليست بالحجم الكافي لركودها بتأثير الوزن. فلا تترسب رغم وجودها بكميات تكفي لترسيبها طبقا لقاعدة حاصل الأذابة وعلى الرغم من عدم وجود ظاهرة فوق الاشباع (Supper Saturation) . أن الانواع الوسط من محاليل الانتشار هذه هي ما تسمى بالمحاليل الغروية (Colloidal Solutions) والتي تكون فيهـــا المادة المنتشرة في الحالة الغروية (Colloidal State) أو على صورة عالق غروي (Colloidal Suspension) كمحلول النشاء $(C_6H_{10}H_5)_n$ الذي تكون الجسيمات الذائبة منه على شكل جزيئات كبيرة (Macro Molecules) ومظهر ضبابـي يمكن تمييز اجزاء مختلفة في المحلول فيما لو نظر اليه من اتجاهـــات متعددة . كما أن حجم الجسيمات فيه كبير وكاف لكي يبعثر موجات الضوء باتجاهات مختلفــــة .

ليست المحاليل الغروية محاليل حقيقية لأنها نظم غير متجانسة تحتوي على عوالق من دقائق المادة الصلبة أو السائلة في السائل المذيب ولذلك يسمى هذا المزيج بالنظام الغروي (Colliodal System) أو النظام الانتشاري (Dispersion phase) وهو ما يناظر المذاب في المحلول الحقيقي . أما السائل الذي تتعلق أو تسبح فيه دقائـــق المحلول الغروي فيدعى الوسط المستمر أو وسط الانتشار (Dispersion medium)

ولدقائق المحلول الغروي المعلقة في وسط الانتشار مدى، معين من الحجم أوالقطر . استند اليها استوالد (Ostwald) في تقسيمه للنظم الغروية الى انواع تتباين باختلاف حجم الدقائق العالقة فيها . فحدد في ضوء ذلك وبوضوح المنطقة ذات الابعاد المهملة التي عرفت بالمجال الغروي Colloidal zone التي تتراوح فيه قطر الدقائق العالقة بيّن (0.2) مايكرون و (5) ميليميكرون والقطر الاخير أكبر قليلا من قطر الجزيئات والأيونات العادية . ووفقا للأسس التي اعتمدها استوالد في تقسيمه فان هناك انواعا متعددة من النظم الغروية التي تعتمد طبيعتها وخواصها المميزة على نوع وسط الانتشار ونوع الطور المنتشر . كما يظهر ذلك الجدول (22) : -

الطور المنتشر	وسط الانتشار	الاسم	الامثلة
صلب	صلب	سول صلب	العقيق . الياقوت
صلب	سائل	سول	الذهب في الماء . طمى النهر . محلول $Fe(OH)_3$. النيكل في البنزين .
صلب	غاز	سول غازي صلب	الدخان (الكاربون في الهواء) . الغبار في الهواء .
سائل	سائل	مستحلب	الحليب . اللبن . الكيروسين في الماء
سائل	صلب	مستحلب صلب gel	الكوارتز . اللؤلؤ .
سائل	غاز	سول غازي سائل	الضباب . السحاب
غاز	صلب	رغوة صلبة	الخامات المحتوية على غازات محبوسة كالهواء في السيلكيات . رغوة البحر الجافة .
غاز	سائل	مستحلب	محلول الصابون في الماء . البيرة

الجدول (22)

انواع النظم الغروية فقا للطور المنتشر ووسط الانتشار ويسمى النظام الغروي الذي يكون فيه وسط الانتشار سائلا والطور المنتشر صلبا بالسول (Sol) تميزا له من المحلول الحقيقي فان كان وسط الانتشار ماء سمي بالسول المائي وان كان كحول سمي بالسول الكحولي وهكذا .

وقد يعيق ورق الترشيح المستعمل في التحليل الكمي أو يمنع مرور الدقائق التي تكون اقطارها أكبر من مايكرون واحد ولذلك فأن ورق الترشيح الاعتيادي يفشل في فصل الدقائق الغروية عن دقائق المحلول الحقيقي مثلاً . غير أن الدقائق الغروية لاتستطيع المرور من الاغشية الرقيقة نصف الناضحة مثل ورق الرق (Parchment) أوورق السلوفين (Celophane) وتدعى عملية فصل الدقائق الغروية بهذه الطريقة الفرز (Dialysis) . ويمكن أن ينقع (impregnate) ورق الترشيح بالكولوديون (collodion) أو بالجلاتين (gelatin) ثم تزاد قسوته بعدئذ بمعاملته مع الفورمالديهايد لجعل ثقوب (Pores) ورق الترشيح صغيرة لدرجة تمنع مرور الدقائق الغروية . ومع أن دقائق الطور المنتشر لاتستقر أو تترسب اذا ترك المحلول الغروي لفترة طويلة حتى لورج المحلول . الا أن اضافة مادة اخرى في بعض الاحيان قد يؤدي الى حدوث الترسيب في الحال على الرغم من عدم حدوث تفاعل بين أي أيون في المحلول . وتحدث مثل هذا التأثير اضافة كلوريد الصوديوم خاصة أن كانت بكمية كبيرة . وتؤدي اضافة الالكتروليت الى تلبد أو تخثر (flocculation or coagulation) المادة الغروية كما أن هضم (Digestion) المحلول الغروي بالتسخين يساعد على تلبد الدقائق الغروية . كما يقصد بالتبدد أو الشغبرة (Peptesation) عملية انتشار المادة الصلبة المتلبدة أو الجل لتكوين المحلول الغروي .

– أنواع المحاليل الغروية : Types of Colloidal Solutions

لوحظ من دراسة المحاليل الغروية باستعمال المجهر الخارق (Ultra - microscope) بأن ظهور جسيمات الطور المنتشر للمحاليل الغروية تحت هذا المجهر الذي يفسره سلوكها وتفاعلها مع وسط الانتشار يكون على نوعين مختلفين . وقد قسمت على أساس ذلك المحاليل الغروية الى :

أ – الغرويات اللايوفوبية : – Lyophobic colloids

وهي غرويات تظهر فيها جسيمات الطور المنتشر تحت المجهر الخارق كبقع غامقة (Diffused Spots) سببها احاطة هذه الجسيمات . وهي في حالة من الدقة المتناهية بطبقة من وسط الانتشار بحيث تظهر وهي معلقة بهذا الوسط في الواقع وكأنها ذائبة فيه (مثل الفلزات كالذهب أو الاملاح كأوكسيد الحديديك وبروميد الفضة وغيرهما أو الطمى) وهي لاتظهر ميلا نحو وسط الانتشار . أما اذا كان الماء هو وسط الانتشار فأن هذه الغرويات تعرف بالغرويات النافرة (Hydrophobic colloids) ويتبين من هذا

بأن الغرويات النافرة للماء تتكون من صنفين احدهما منتشر وهو ما يقابل المذاب والثاني وسط الانتشار وهو ما يقابله المذيب في المحاليل الحقيقية . وفي الوقت الذي تستمر فيه جسيمات الصنف المنتشر معلقة وفي حركة عير منتظمة يتوقع معه تكوينها لجسيمات اكبر وبالتالي احتمال ترسبها . فأن الاصطدامات المتتالية لجزيئات وسط الانتشار للجسيمات المعلقة تمنع ظاهرة الترسيب . كما أن الهجرة الكهربائية (Electrophoresis) الناتجة من اندفاع جسيمات المحلول الغروي بعيداً عن القطب الموجب أو القطب السالب المغمورين فيه لتكوين مجال كهربائي يؤكد بأن جسيمات المحلول الغروي تحمل شحنة كهربائية متشابهة سواء كانت سالبة أو موجبة هي الاساس في ثبات هذه المحاليل وأختفاء أحتمال ترسب الطور المنتشر وبقائها على حالتها لمدة طويلة حيث تعمل قوة التنافر بين الشحنات على استمرارها معلقة في وسط الانتشار . ومن هنا يمكن القول ان الشحنة الكهربائية للجسيمات هي عامل الاستقرارية للمحاليل (Stability factor).

تكتسب الجسيمات الغروية شحنتها الكهربائية كنتيجة لامتزازها (Adsorption) لأيونات سالبة أو موجبة من المحلول الذي تحتويه باعتبار أن عملية الامتزاز ظاهرة سطحية (Surface phenomenon). حيث يكون للسطح الصلب عادة القابلية على امتزاز الأيونات أو الجزيئات وفقاً لتفاعل يعبر عنه بالمعادلة التالية :-

$$S + nA \rightleftharpoons S(A)_n$$

حيث (S) تمثل السطح الصلب و (A) المادة الممتزة . وكما يشاهد فأن عملية الامتزاز عملية عكوس تزداد فيه كمية المادة الممتزة بازدياد تركيز المادة (A) على فرض وجودها في المحلول .

يعتمد امتزاز الجسيمات الغروية للأيونات في المحلول الذي يتم لمدى معين . على تركيز الأيونات في المحلول . فلمحلول غروي يحتوي على بروميد الفضة (AgBr) مثلاً يفضل امتزاز أيونات الفضة (Ag^+) لو أجرى التفاعل بين وفر من نترات الفضة ($AgNO_3$) وبروميد البوتاسيوم (KBr) حسب المعادلة التالية :

$$nAg^+ + nBr^- \rightarrow (AnBr)_n$$

$$(AgBr)_n + mAg^+ \rightarrow (AnBr)_n \cdot Ag_m^+$$

وبنفس الطريقة تتكون جسيمات غروية سالبة الشحنة بوجود وفرة من بروميد البوتاسيوم KBr . ومن حيث المبدا يمكن ترسيب المحاليل النافرة للماء وذلك برفع او معادلة الشحنة الكهربائية للجسيمات ينتج عنه تكوين جسيمات ذات حجم كبير يؤدي لتكوين الراسب . وهو مايتم الحصول عليه بأضافة الألكتروليتات الى هذه المحاليل . حيث تكون الأيونات الموجبة (Cations) فعالة في ترسيب الجسيمات الغروية

التي تحمل الشحنة السالبة وتكون الأيونات السالبة (Anions) الأصل في ترسيب الجسيمات الغروية الموجبة الشحنة . ففي تكوين كبريتيد الزرنيخوز بالترسيب بواسطة غاز (H_2S) في محيط حامضي ضعيف ستمتز أيونات ($S^=$) او (HS^-) اولاً لأن الراسب يميل لامتزاز أيوناته ولكي يكون المحلول متعادلاً كهربائياً (Electro neutrality) فأن كمية مكافئة من أيونات الهيدروجين ستمتز بالمرحلة الثانيـــة وتعرف الأيونات الممتزة بالمرحلة الثانية بالأيونات المعادلة أو المقابلة (Counter ions) فتتكون طبقة ثنائية الأيونات (Electrical double layer) بين الدقائق الغروية والمحلول . واذا حطمت أو بعثرت هذه الطبقة لايكون المحلول الغروي عندئــذ مستقراً أو ثابتاً وستتكتل الجسيمات في الوقت الذي تجاوزت فيه التراكيز حاصل الاذابة . ومن الضروري لتكتل الدقائق الغروية كما وجد أن تضاف أيونات مخالفة للشحنات التي تمتز أولاً من قبل الدقائق الغروية . أن أقل كمية ممكنة من الالكتروليت الضرورية لتكتل الدقائق الغروية تسمى بقيمة التكتل أو التخثر (Flocculation or Coagulation Value) ولقد وجد بأن هذه القيمة تعتمد على تكافؤ الأيونات المخالفة للشحنة التي تحملها الدقائق الغروية . فكلما كان التكافؤ عالياً كانت قيمة التكتل أقل كما أن لطبيعة الايونات بعض التأثير وعلى هذا فأن نقطتان يجب أن يؤخذا بنظر الاعتبار عند حدوث الترسيب :

1 يجب امتزاز الأيونات على الجسيمات الغروية .

2 بعد الامتزاز تعادل الأيونات شحنة الجسيمات الغروية .

ب – الغرويات الليوفيلية : – (Lyophilic Colloids)

وهي غرويات تظهر دقائق الطور المنتشر فيها تحت المجهر الخارق كبقع براقة (Brilliant spots) سببها الرغبة الكبيرة في الاتحاد بين المادة المعلقة ووسط الانتشار ولهذا سميت بالليوفيلية ومعناها الجاذب لوسط الانتشار . واذا كان الماء هو وسط الانتشار فأن هذه الغرويات تعرف بالغرويات الهيدروفيلية الجاذبة للماء (Hydrophylics) ومن امثلتها محاليل البروتينات (Proteins) والنشا (Starch) .

يعتبر البروتين مثالا جيداً للدقائق الغروية الجاذبة للماء . ولأن الوحدة البنائية للبروتين هي الحامض الأميني الذي يحتوي على مجموعة سالبة (COO^-) ومجموعة موجبة (NH_3^+) فيمكن القول بأن البروتين مادة امفوتيرية ويعبر عن تأينه بالمعادلة التالية :

$$P< \rightarrow P^- + H^+ \qquad K_1$$

$$P< \rightarrow P^+ + OH^- \qquad K_2$$

حيث (K_1) و (K_2) ثوابت تأين البروتين كحامض أو قاعدة على التوالي . وبما أن جزيئة الماء جزيئة مستقطبة فأن جسيمة البروتين تجذب جزيئات الماء بما يؤدي لتميئوها ولذلك تكون لزوجة (Viscosity) المحاليل الغروية الجاذبة للماء أكثر من لزوجة المحاليل النافرة للماء .

أن الجسيمات الغروية الجاذبة للماء جسيمات كبيرة (Macro molecules) كالبروتينات والسكريات المتعددة (Poly saccharides) والجلاتين . ويتم ترسيبها بمعادلة الشحنة الكهربائية لها وازالة طبقة الماء . وتتم العمليتين باضافة كميات كبيرة من المحاليل الالكتروليتية . غير أن الجانب المهم في العملية هو ازالة الماء لأن معادلة الشحنة الكهربائية تحتاج لجزء قليل من الالكتروليت . والملاحظ هنا أن المادة المترسبة للغرويات الجاذبة للماء يمكن اعادتها الى الحالة الغروية مرة أخرى اذا ما أعيد اضافة وسط الانتشار لها .

ومن سلوك النوعين يظهر بأن الغرويات النافرة للماء لاتسلك سلوكاً عكوسا بالنسبة لوسط الانتشار فأن تم ترسيبها فلامجال لاستعادتها في الحالة الغروية باضافة المذيب أما الغرويات الجاذبة للماء فلها قدرة السلوك العكوس حيث يمكن استعادة الحالة الغروية لراسبها باضافة المذيب اليه مرة أخرى .

– خواص المحاليل العرويه : Properties of the colloida l solutions–

ستشتمل هذه الدراسة على أهم المميزات والصفات التي تتمثل فيها خواص المحاليل الغروية ومنها : –

أ– الخواص الجامعة (Collagative properties) : – (وتضم الخواص الازموزية او التنافذية Osmatic properties وانخفاض نقطة الانجماد وارتفاع درجة الغليان) وما يمكن ان يقال هنا ان للغرويات كما هو للمحاليل الحقيقية خواص جامعة غير ان قيم هذه الخواص أقل من نظيراتها في المحاليل الحقيقية لأن ماينتجه الوزن المعين من المادة في المحلول الغروي عددا من الدقائق أقل بكثير من عدد الجزيئات او الايونات التي ينتجها نفس الوزن في المحلول الحقيقي . ولذلك فليس هناك عمليا اي تأثير على الثوابت الفيزيائية للمذيب (الماء) .

ب – الخواص الفيزيائية (Physical Properties) : – بما ان محاليل الغرويات الليوفولية في الغالب مخففة جدا كما ان دقائقها لاتميل لوسط الانتشار بغية الارتباط معه لذلك فانها لا تختلف في كثافتها ولزوجيتها وكذلك شدها السطحي عن

نظيرتها لوسط الانتشار النقي . ولأن دقائق الغرويات الليوفيلية جاذبة للماء وتحيط نفسها بطبقة كبيرة من وسط الانتشار (الماء) وهو ما يدعى بالتذوب فان ذلك يؤدي الى تغير وسط الانتشار تغيراً واضحاً فتزداد الكثافة واللزوجة ويقل الشد السطحي . كما يمكن الحصول على محاليل مركزة منهـــا .

ج – الخواص الضوئية :– (Opticall properties) : – خلافا للمحاليل الحقيقية الموضوعة في محل مظلم التي تمتص جزء من الشعاع الضوئي المار فيها وتسمح للجزء الآخر بالمرور فتمنع رؤية الشعاع اذا نظر اليه في اتجاه عمودي على اتجاه مساره. فان الشعاع الضوئي يظهر بوضوح عند مروره خلال محلول غروي في غرفة مظلمة نتيجة تشتت الضوء (Scattaring) وتبعثره بشكل غير منتظم في اتجاه عمودي على مسار الضوء الاساس وذلك لأن لدقائق المحلول الغروي حجما أكبر من حجم دقائق المحلول الحقيقي وبهذا فهي تسلك في فعلها هذا مسلك دقائق الغبار في الهواء عند مرور الضوء فيه . وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة تندال (Tyndall) . التي يمكن الكشف عنها باستخدام الميكروسكوب الخارق حيث تظهر الدقائق الغروية على شكل بقع ضوئية light spot . حيث يمكن حساب عدد الدقائق أو الجسيمات الغروية الموجودة في كمية معينة من المحلول فمن السهولة معرفة نصف قطر الجسيمة الغروية كما يأتـي : –

لنفرض أن لدينا محلول غروي للفضة حضر بالاختزال من محلول نترات الفضة عيارته (0.01N)

∴ يحتوي اللتر الواحد من محلول الفضة الغروي على (0.01) غرام – ذرة من الفضة أو ما يساوي (1.08) غم (على شكل جسيمات غروية) . فان كان (n) يرمز لعدد الدقائق الموجودة في حجم (V) مللتر وبفرض أن الجسيمات الغروية كرات صغيرة ذات نصف قطر (r) وكثافة (d) وبتطبيق العلاقة –

$$w = v \times d$$

$$\therefore 1.08 = \frac{4}{3} \times r^3 \times n \times \frac{1000}{V} \times d$$

ومن هذه العلاقة يمكن حساب قيمة (r) نصف قطر الجسيمة الغروية ومن ثم حجمهـــا (Size of colloidal particle)

د– الحركة البراونية (Brown movments) : – تتصف جسيمات الطور المنتشر للمحاليل الغروية بحركتها العشوائية المبعثرة نتيجة لاصطدامها المستمر بجزيئات

طور الانتشار . ان هذه الحركة المتعرجة (Zigzag motion) للجسيمات الغروية الشبيهة بحركة دقائق الغبار العالقة في الهواء التي يمكن مشاهدتها سابحة ومبعثرة في حركتها العشوائية عند مرور حزمة أو شعاع ضوئي في غرفة مظلمة هي مثال للحركة البراونية (Brown movments) التي تتصف بها جسيمات الطور المنتشر .

هـ - وتتصف المحاليل الغروية بكونها كما سبق وبين في الحديث عن ظاهرة الهجرة الكهربائية (Electrophoresis) بأنها مشحونة بشحنة كهربائية بحيث أن جسيمات المحلول الغروي تتحرك نحو أحد القطبين الكهربائيين وفقا لاختلاف شحنتيهما .

ز - للجسيمات الغروية بسبب وجود حالة الانقسام (State of subdivision) مساحة سطحية كبيرة ولأن الامتزاز (adsorption) يحصل على السطح فقط فان هذه الجسيمات هي عوامل امتزاز ممتازة بما يجعلها تكتسب الشحنة الكهربائية المنوه عنها في (هـ) .

تحضير المحاليل الغروية Preparation of colloidal solution :

بما أن حجم الدقائق الغروية وسطا بين حجم الجزيئات أو الايونات في المحاليل الحقيقية وحجم الدقائق العالقة الاعتيادية . لذلك فأن هذه العلاقة تقودنا . في الاساس . الى طريقتين رئيسيتين لتحضير الدقائق الغروية (Colloidal Particles) احداهما تعتمد تفتيت (Break down الدقائق سواء تمت هذه العملية ميكانيكيا وصولا الى الحجم الغروي للدقائق وهي ماتعرف بطريقة التشتت أو الانتشار (Dispersion method) . أو بطريقة بناء الجزيئات أو الأيونات للحصول على الحجم الغروي للدقائق وهي ماتعرف بطريقة التكثيف (Condansation method) اضافة الى خلط المذيبات غير القابلة للأمتزاج Mixing Immisible Solvents

أ - طريقة التشتت أو الانتشار : - (Dispersion method)

1 يسهل في الكثير من الحالات تحويل المادة الصلبة الى الحالة الغروية بطحنها وسحقها بدقة بطريقة ميكانيكية .

فمن الممكن طحن الكاربون الأسود مع قليل من الماء أو الصمغ للحصول على عالق غروي يعرف عادة باسم الحبر الهندي (Indian Ink) .

2 ترج الرواسب المعينة عادة مع ماء يحتوي أثورا (Traces) من الانكتروليت للحصول على المحلول الغروي وهو ماسبق وتحدث عنه وعرف بالتشغيرة أو التبدد (

فعندما يرج راسب هيدروكسيد الالمنيوم مع ماء يحتوي قطرات من حامض الهيدروكلوريك يمر أو يتحول الهيدروكسيد الى الحالة الغروية (Peptization) . ولهذا يقال بأن هيدروكسيد الالمنيوم يتبدد بواسطة محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف . أن السول الارجواني الاحمر ذو الشحنة الموجبة مثال آخر يمكن الحصول عليه من اضافة كمية قليلة من محلول كلوريد الحديديك (الذي يعطي أيونات Fe^{3+}) الى محلول حضرتوا وتم غسله بعناية بهيدروكسيد الحديديك :

$$Fe(OH)_3 + Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3 . Fe^{3+}$$

دقائق السول أيونات ممتصة راسب

3 تتخثر السولات عند اضافة أيونات معاكسة لها في الشحنة على شكل الكتروليتات . ويمكن تحويل السولات المتخثرة هذه الى الحالة الغروية في بعض الحالات تغسل بزيادة من الالكتروليت . فمن السهل الحصول على راسب خامس أوكسيد الفناديوم الارجواني المحمر بمفاعلة ميتافنادات الامونيوم مع حامض الهيدروكلوريك المخفف :

$$NH_4VO_3 + 2HCl \rightarrow V_2O_5 + 2NH_4Cl + H_2O$$

وأذا ما جمع الراسب بالترشيح وتم غسله على ورقة الترشيح فان الراشح سيكون في البداية عديم اللون محتويا (NH_4Cl) . غير أن باستمرار عملية الغسل يتحول الراسب الارجواني المحمر الى محلول غروي يمر من ورق الترشيح .

ومما تجدر الاشارة اليه في هذا الصدد فأن محاليل البروتينات (Proteins) والسكريات المتعددة (Polysaccharide) جميعها محاليل غروية ذات جسيمات كبيرة (Macro molecules) .

ب – طريقة التكثيف : – (Condensation method)

بصورة عامة من الممكن منع الدقائق الغروية من التخثر بالسماح لها بامتزاز الأيونات واكتساب الشحنات . وقد سبق وأوضح بأن الدقائق الغروية الموجبة أو السالبة الشحنة ليوديد الفضة . يمكن تحضيرها بمزج نسب مناسبة لمحلولي نترات الفضة ويوديد الفضة . وتمثل طريقة التكثيف بالتالي : –

1 يمكن ترسيب كبريتيد الزرنيخوز في الحالة الغروية بالتحطيم المزدوج (Double Decomposition) وذلك بامرار كبريتيد الهيدروجين في محلول مخفف لأوكسيد الزرنيخوز في الماء :

$$As_2O_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 3H_2O$$

سول غروي .

كماتحضر صبغة بروسيا الزرقاء (Peussian blue) من مزج محلول مخفف لكلوريد الحديديك مع فيروسيانيد البوتاسيوم .

$$3K_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

زرقة بروسيا

2 يحضر محلول غروي لهيدروكسيد الحديديك بالتحليل المائي (Hydrolysis) الناتج من اغلاء المحلول المخفف لكلوريد الحديديك حيث يحصل التحلل المائي التالي :

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$$

3 - بالأمكان الحصول على الذهب والفضة والرصاص والبلاتين في الحالة الغروية باختزال محاليل املاحها المخففة جدا مع عوامل عضوية مختزلة كالفورمالديهايد وحامض العفصيك (Tannic acid).

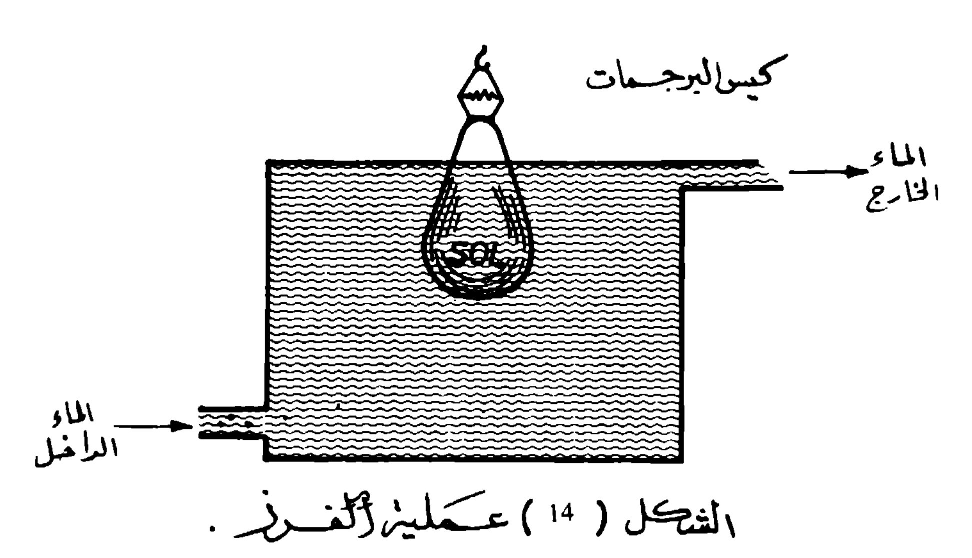
4 باستبدال المذيب (by Exchange of solvent) . تحضر الدقائق الغروية لكثير من المواد نتيجة لمزج محلول حقيقي ومذيب آخر لايذوب فيه جزئياً . فالمحاليل الغروية للمواد التي تذوب في الكحول ولاتذوب (جزئياً) في المـــاء (كالكبريت والفوسفور) يمكن الحصول عليها من اضافة محاليلها الكحولية الى الماء . عند اضافة الماء الى المحلول الكحولي للكبريت يلاحظ تكون محلول ضبابي حليبي نتيجة لانخفاض قابلية ذوبان الكبريت الذي تبدأ جسيماته بالظهور مؤدية لتكوين جسيمات أكبر . وفي حالة الاستمرار في زيادة حجم الجسيمات يحصل الترسيب (Precipitation) . غير أن حجم الجسيمات في المحلول الضبابي الحليبي الذي يطلق عليه المحلول الغروي لايكون من الكبـر بحيث يسمح بالترسيب وانما هوكاف لكي يبعثر الضوء في جميع الاتجاهات . وكذا فأن منع حدوث الترسيب يتطلب استعمال محاليل مخففة (لمنع تكوين جسيمات كبيرة) جداً أومركز ة جداً والاولى هي الاسهل استعمالاً . ولهذا فالتصور يتجه نحو المحاليل المخففة جداً فقط . وكمثال توضيحي أفضل لتبيان أهمية المحاليل المخففة يتمثل في دراسة التفاعل بين نترات الفضة وبروميد البوتاسيوم في المحاليل

$$nAg^+ + nBr^- \rightarrow (AgBr)_n$$

وباستعمال محاليل مخففة جدا نحصل على قيمة صغيرة لـ(n) ويكون الحصول على المحلول الغروي أسهل .

عملية الفرز (Dialysis)

يـفـاد من قابلية الأغشية الخاصة كورق الرق (Parchment) وورق السيلوفان (Cellophane) التي لاتسمح بمرور الدقائق الغروية في نفس الوقت الذي تسمح فيه لمرور الأيونات والشوائب المذابة الاخرى عبرها في التخلص من زيادة الالكتروليت المسبب لترسيب الغرو ي نتيجة تكوين الجسيمات الكبيرة خلال بقاء السول راكداً . فعند تكوين محلول أوكسيد الحديديك ($Fe_2O_3 . nH_2O$) من كلوريد الحديديـــك ($FeCl_3$) بتأثير الماء . يتكون حامض (HCl) . الذي يجب ان يفصل من المحلول لأن بقاءه يؤدي الى ترسيب المحلول الغروي . ويمكن أن يتم ذلك بوضع السول في حافضة أو كيس من السيلوفين أو الرق وتعلق في ماء جاري بحوض حيث تنفذ الشوائب تدريجياً تاركة السول نقياً في الكيس كما في الشكل (14) . تسمى عملية فصل الجسيمات الغروية عن الأيونات او الجزيئات الصغيرة أو الشوائب عملية الفرز (Dialysis)



الشكل (14) عملية الفرز .

– الجل (Gel) او الهلاميات وتكوينها :

تترسب المركبات بصورة عامة كمركبات بلورية أو مركبات لابلورية (Amorphous) اعتماداً على تركيز المحلول ولزوجة الوسط . وفي أحيان أخرى يترسب المركب بشكل راسب جامد محتفظاً بالسائل الذي أذيب فيه ولذلك يكون الراسب على شكل كتلة شبه صلبة (Semi Solid mass) . والنظم الغروية التي تحتوي السائل منتشراً في

الصلب تعرف بالهلاميات أو الجل (Gel) . فلو ترك محلول حار للجلاتين بنسبة (5) ليبرد راكداً فأنه سيجمد بحالة شبه صلبة . حيث تتجمع جسيمات الجلاتين خلال فترة ركودها لتنتظم مع بعضها في تكوين تكتلات كبيرة (big aggregntes) تتصل مع بعضها في نهاية الأمر مكونة تركيب قرص العسل (Honeycomb) بما يحتويه من ثقوب يضم فيها أو يحتوي جميع وسط الانتشار بفعل الخاصية الشعرية (Capillary action) وتطبيقاً لهذا فان جسيمات الجلاتين تنتشر في السائل في حالة المحلول ولكن السائل ينتشر في المادة الصلبة في الجلاتين .

يتسبب امتصاص الجلاتين للماء في زيادة حجمه وهذه ما تعرف عادة بعملية الانتفاخ (Swelling) ولكنه اذا فقد الماء سواء كان نتيجة لتبخره في الدرجة الحرارية التي تسمح بذلك متحولاً الى مسحوق ذو دقائق صغيرة يعود الى حالته الجلاتينية عند اضافة السائل له وهذا ما يسمى بالتغير العكسي . وقد يفقد الجل الماء بالنز أو الارتشاح اذا ما ترك مستقراً لفترة من الوقت وعندها سيعاني من الانكماش (Shrinking) وتعرف عملية فقدانه للماء هذه بالذبول (Weeping) أو (Synersis) والملاحظ أن بعضاً من الجيلاتينات تفقد مائها عندما تترك ساكنة راكدة بعد رجها جيداً وهذه ظاهرة اخرى تعرف (Thioxytropy) التي مثالها سلوك الدم المتخثر (Behaviour of blood clot)

والأمثلة على الجل كثيرة منها راسب كبريتات الباريوم وبعض المركبات اللاعضوية مثل Al_2O_3 . Cr_2O_3 . Fe_2Cl_3 . وكما يمكن أن نحصل على الجل الغذائي من اذابة الجلاتين في الماء فأن بالامكان تحضير جل الصمغ العربي من اذابة الصمغ العربي في الماء وترسب طبقة جلاتينية عند اضافة كمية قليلة من الكحول المثيلي .

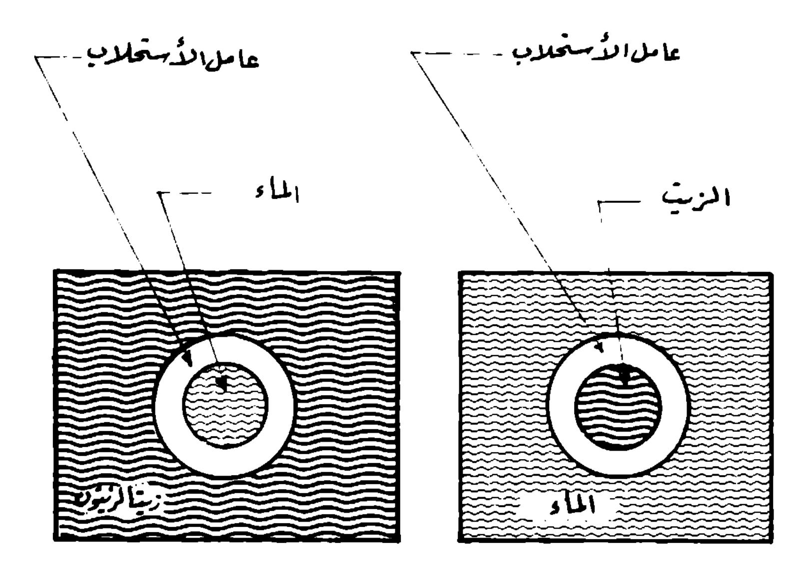
ومن أمثلة الجلاتين المهمة الورق الفوتوغرافي الحساس الذي يحتوي على الجلاتين وبروميد الفضة (AgBr) وأيوديد الفضة (AgI) . وتعطي حجم الجسيمات الغروية تقديراً لحساسية اللوح الفوتوغرافي للضوء اذ تزداد الحساسية كلما كان حجم الجسيمات أكبر . وهناك أمثلة متعددة أخرى للمواد الهلامية كالأنسجة الحيوانية وكثير من الغذائيات ذات التركيب الجلاتيني اضافة الى الكحول الصلب الذي هو جيلاتين الكحول المذاب في خلات الكالسيوم

– المستحلبات (Emulsions)

المستحلب(Emulsion) هو عالق ثابت من سائلين لايمتزجان حيث تنتشر قطرات احد السائلين في كمية كبيرة من السائل الآخر . وحجوم الدقائق في المستحلبات هي بنفس حجومها في الغرويات . كما أن تحضير المستحلب يتطلب بالضرورة اختيار سائلين لايمتزجان مع بعضهما كالزيت والماء أو النفط والماء . وباستعمال الزيت والماء هناك نوعان من المستحلبات: –

1 - مستحلب الزيت في الماء Oil in water وفي هذا المستحلب يمثل الماء الطور المستمر الذي تنتشر فيه قطرات الزيت ومن أمثلة هذا النوع الحليب ودهون التجميل . كما في الشكل (15) (أ) .

مستحلب الماء في الزيت Water in -Oil يكون الزيت فيه هو الطور المستمر الذي تكون فيه قطرات الماء الطور المنتشر وقد تسمى هذه المستحلبات باسم المستحلبات الزيتية التي من امثلتها الزبدة والدهن الجامدة . كما في الشكل (15) (ب)



الشكل (15 ب)
استحلاب الزيت والماء بأستعمال اولات الكالسيوم او المغنيسيوم

الشكل (15 أ)
إستحلاب الزيت والماء بأستعمال اولات الصوديوم
(صنع الصابون)

وعلى هذا فأن نوع المستحلب المتكون يعتمد في أي من الحالات كليا على الاجزاء النسبية للاطوار المعينة في تكوينه حيث يمثل السائل ذو النسبة الأكبر طور الانتشار أو وسط الانتشار . وعلى هذا فأن المستحلب الزيتي يمكن أن يحضر مثلا برج قليل من الماء في النترو بنزين في حين أن المستحلب المائي ينتج من رج قليل من النتروبنزين في الماء .

أن الشد السطحي (Surface tension) عامل آخر يعين نوع المستحلبات فعندما يكون الشد السطحي للماء أكبر مما للزيت . يكون للماء الميل الأكبر لتكوين القطرات الكروية (Spherical drops) مكونا مستحلب الماء في الزيت . ومع أن رج السائلين غير الممتزجين بقوة وعنف يتسبب في تحضير المستحلبات غير أن المستحلبات الناتجة لاتكون ثابتة وسرعان ما ينفصلان عن بعضهما بشكل طبقتين اذا ماترك المستحلب راكـــدا . وللحصول على مستحلبات ثابتة ينبغي اضافة كمية ضئيلة من مادة ثالثة تعرف بعامل الاستحلاب (Emulsifing Agent) أو (Emulsifier) الذي يمكن أن نلاحظ نوعين من عمله أو تأثيره كالتالي : -

1 - أنه يعمل في الحالة الاولى على خفض الشد بين سطحي (interfacial) السائلين .وللصابون مثل هذا التأثير كما أنه يستعمل كعامل استحلاب . وحيث أنه يعمل على خفض الشد بين السطحين فأنه سيصبح أكثر تركيزا في السطحي البيني (mterface) أو الفاصل بين السائلين مكونا غشاء (film) يحيط بالقطرات يمنع ارتباطها ويساعد في عدم تلاحمها (Coalescence) .فعند استعمال صابون اولات الصوديـوم (Sodium Oleate) تسبب خفض الشد بين السطحين عند السطح البيني لغشـاء الماء - صابون مما هو عند السطح البيني لغشاء الزيت - صابون وحيث ان الشد بيـن سطحي السائلين عند الغشاء الزيت - صابون أكبر لهذا فان الزيت يلتف على بعضـه وينتج عنه تكون قطرات ومنتجا مستحلباً من نوع مستحلب الزيت في الماء . وعلى عكس ذلك وبنفس التفسير فان اوليئات الكالسيوم والمغنسيوم تكون مستحلباً في الزيـــت .

2 - هناك مواد صلبة مقسمة بدقة متناهية تتصف بكونها لا تبتل بالتساوي عند غمرها بالسائلين . لها فعل عامل الاستحلاب أن الجزء الأكبر من سطح الدقيقة الصلبة سيكون على اتصال مع السائل (A) الذي تبتل به أكثر ولذلك فا ن هذا السائل سيكون وسط الانتشار أو طوره والسائل الآخر يكون الطور الداخلي . فدقائق الخام أكثر ترطباً بالكيروسين مما هو مع الماء ولهذا يكون مستحلباً للماء في الكيروسيـــن .

تلعب الغرويات دوراً مهماً في حياتنا اليومية . كما تنتج في الطبيعة العديد مــن الانظمة الغروية . فترسيب دقائق الغبار والدخان اللذين يحتويان على جسيمات الطـــور

المنتشر من الحجم الغروي يتم نتيجة قوى التجاذب بين الشحنات الكهربائية لمعادلة الشحنة الكهربائية للدقائق العالقة هي أساس عمل جهاز (Cottrall Precipitator) المصنوع لهذا الغرض . كما أن صناعة الصابون تجارياً تتطلب فصله عن الكليسرين ولهذا الغرض يضاف ملح الطعام الذي يتسبب بترسيب بعض الجسيمات الغروية بما يؤدي لعملية الفصل هذه . كما يمكن ترسيب البروتين بنفس الطريقة . وفي مجال التعدين (metallurgical proccesses) وحيث توجد بعض خامات الفلزات في الطبيعة تحوي تراكيز قليلة جداً بما يتطلب تركيز الخام بواسطة التخلص من المواد غير المرغوب فيها (ganue) ولهذا يسحق الخام ليكون بحجم الجسيمات الغروية ومن ثم يمكن الافادة من صفات الجسيمات الغروية في فصل الفلز عن المواد غير المرغوبة . ويفاد غذائياً من صنع الجيليات سواء كان باذابة الجلاتين في الماء أو باغلاء عصير الفواكه مع السكر حيث تكون الكاربوهيدرات (Carbohydrates) والبكتين (Pectin) الموجودين في عصير الفواكه . الجليات عندما يبرد المزيج وفي صنع اللوح الفوتوغرافي يغطى غروي بروميد الفضة المستعمل في الغشاء الفوتوغرافي (Film) بطبقة من الجلاتين لتمنع التخثر (Coagulation) ويتم تحضير اللوح الفوتوغرافي باكساء قطعة من خلات السليلوز (Cellulose acetate) وبطبقة من الطور المنتشر الثابت. AgBr – يستعمل الأركيرول Argyrol وهو غروي فضة – بروتين في معالجة بعض التلوثات المرضية (Infections) التي تصيب الحنجرة ومجاري الأنف . كما أن كبريتات الالمنيوم عند تحللها المائي تستخدم في تنقية المياه بسبب تكوينها لهيدروكسيد الالمنيوم عند تحللها المائي وهذه مادة غروية تلتصق أو تتجمع عليها المواد العالقة فترسب معها الى قعر خزانات التنقية . وقد تم ايضاح فعل الصابون كمستحلب غير أن المثال الأكبر شيوعا من النظم الغروية في الطبيعة هو المتمثل بطمى الانهار . حيث تحمل مياهها الكثير من الطين والاتربة بشكل محلول غروي . وعندما تصب الانهار في المحيطات يترسب الطمى بسبب التركيز العالي للملح في مياه المحيط الذي يعمل على معادلة شحنات الدقائق الغروية فيمنعها من التكتل . وعلى مر السنين واستمرار عملية الترسيب تتكون دلتا الانهار .

اسئلة وتمارين

1 - فسر وأوضح العبارات التالية : -

الدقائق الغروية . الحركة البراونية . الطور المنتشر . طور الانتشار. ظاهره تندال. الفرز . الجل . الغرويات الليفوبية . الغرويات الليوفيلية . التبدد . المستحلب

2 أوضح كيف تستطيع أن تميز بين ماتعطى فيما يلي بأكثر من طريقة :

أ) محلول عالق اعتيادي ومحلول عالق غروي .

ب) محلول حقيقي وغروي منتشر .

3 - بم تتشابه وتختلف السولات الليوفيلية والسولات الليوفوبية .

4 - بين لماذا يترسب طمى النهر الغروي عندما يصب النهر في المحيط .

5 اشرح الفرق بين السولات النافرة والسولات المحيطة لوسط الانتشار مع اعطاء بعض الامثلة .

6 - ماهي الخواص العامة للمستحلبات ؟ ما انواعها ؟

7 - اشرح طريقتين لتحضير المحاليل الغروية .

8 - ما فعل المنظفات الغروية ؟ وكيف تفسر ذلك ؟

9 - ماذا يحصل اذا عومل محلول غروي للذهب كالتالي : -

أ) أمررت خلاله حزمة ضوئية .

ب) اضيف اليه الكتروليت ووضع تحت مجال كهربائي .

10 - اعطيت سائلا احمر . كيف يمكنك أن تبين بانه سول .

11 - كيف تفسر : -

أ) تخثر سول الكبريت باضافة قليل من الالكتروليت اليه وعدم تأثر سول الجلاتين نتيجة ذلك .

ب) يثبت المحلول الغروي باضافة الجلاتين .

ج) وجود (H_2S) اساسي في سول ($As_2S_3^-$) . أن تأين (H_2S) سيرسب السول .

12 - ما الاساس العلمي لما يلي :

أ) لاستعمال كبريتات الالمنيوم في تنقية مياه الشرب .

ب) صفة النشاط الضوئي للمحلول الغروي .

ج) صنع اللوح الفوتوغرافي .

د) أن دقائق الغرويات مشحونة كهربائياً .

المصادر

1- Skcop and west Fundamentals of Analytical chemistry 2nd Edition Holt, Rinheart and winston, Inc. London, 1974.

2- V. Alexeyev Quantitative Analysis Foreign Languages Publishing house, Moscow, 1968

3- Chem ical principles W.L. Masterton and E.J. Slowinski W.B. Saunders company, London, 1966

4- Chemistry Reactions, Structure, and properties Clyde R. Dillard and David E. Goldbery Macmillan Company, Newyork, 1971.

5- Chemistry James V. Quagliano Prentice - Hall, Inc. Englewood Cliffs. N.J, 2nd Editim 1963.

الحلول والضغط الحلولي

Osmosis and Osmotic Pressure

تمتاز بعض الأغشية بمساماتها الكبيرة التي تسمح بمرور بعض الجزيئات كالماء النقي (مذيب) غير أن تلك المسامات أصغر من أن تسمح لجزيئات أخرى بالمرور كأيونات الملح (مذاب) .كما ان أغشية أخرى ذات مسامات أكبر تسمح بمرور الماء والملح وجزيئات اخرى صغيرة الحجم . لكنها لاتسمح بمرور الجزيئات الكبيرة ذات الوزن الجزيئي العالي . وتستخدم مثل هذه الأغشية بشكل واسع لأغراض الفصل .كما يمكن استعمالها في ايجاد الوزن الجزيئي للجزيئات الكبيرة .

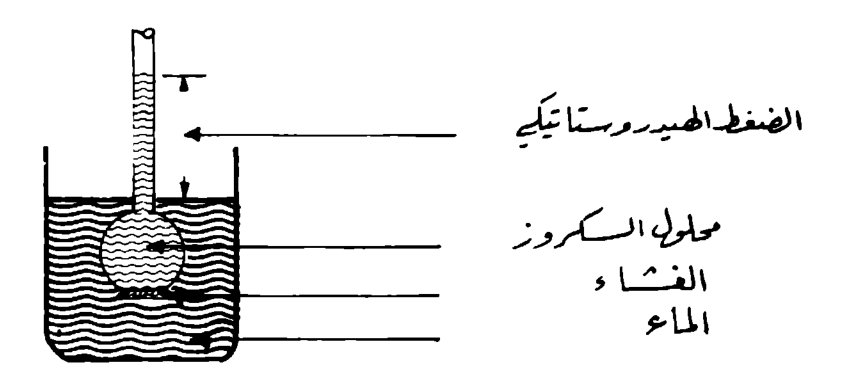
ويطلق على عملية المرور الذاتي للسوائل (المذيبات Solvents) خلال غشاء (membrane) الى المحلول (Solution) أو من المحلول الأقل تركيزاً الى المحلول الأكثر تركيزاً عندما يفصل بينهما غشاء مناسب ظاهرة الحلول Osmosis . أما اذا كانت حركة المذاب Solute باتجاه معاكس فتعرف الظاهرة عندئذ بالنفوذ أو الانتشار (Diffusion) . ويدعى الغشاء الذي يسمح بمرور جزيئات المذيب ولايسمح بمرور جزيئات المذاب الغشاء نصف الناضح (Semipermeable membrane) فهو اذن يعمل كمرشح جزيئي .

ان ورق الترشيح (Filter paper) تام النضوج لأن مساماته تسمح بمرور المذاب والمذيب المكونين للمحاليل الحقيقية True Solutions وان كانت من الصغر بحيث لاتسمح بمرور العالقة . اما ورق الرق Parchment فانه يسمح بنضوح قليل من جزيئات السكر ولذلك لايعد غشاء نصف ناضح حقا . ولغرض القياسات ودراسة ظاهرة الحلول بتشعباتها المتباينة كان من الضروري توفير غشاء أقرب للغشاء النصف ناضح تماما. وفي عام 1864 اقترح تروبه M. Trube استعمال غشاء سيانيد النحاس الحديدوزي الذي حضره فيفر Pfeffer صناعيا بترسيبه في مسامات أناء خزفي من التقاء محلول مخفف لكبريتات النحاس ملأ به الانأء الخزفي ومحلول مخفف لسيانيد البوتاسيوم غمر فيه الاناء الخزفي بمحتوياته فترسب سيانيد النحاس الحديدوزي كالآتي :

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 \rightarrow Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4$$

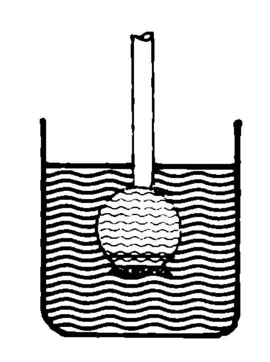
وقد حسن مورس وفريز Morse & Frazer هذه الطريقة عندما حصلا على غشاء اكثر تجانساً بترسيب غشاء سيانيد النحاس الحديدوزي كهربائياً .

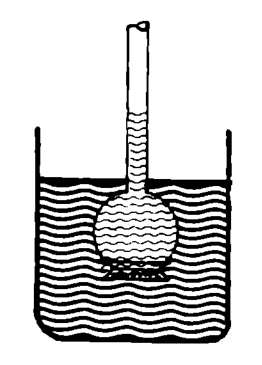
ولايضاح ظاهرة الحلول . يفترض محلولان لملح الطعام . احدهما مركز والأخر مخفف تفصل بينهما طبقة من الفينول – مادة كيميائية تعمل كغشاء نصف ناضح –وحيث ان الماء يذوب في الفينول بدرجة ما في حين ان كلوريد الصوديوم لايذوب فيه فـأن اختلاف التركيز بينهما يتسبب في انتقال جزيئات المذيب – الماء – من المحلول المخفف الى المحلول المركز واذا ما استبدل المحلول المخفف للملح بالماء النقي فان جزيئات مـاء اخرى ستمر خلال الفينول الى المحلول المركز حتى يتساوى تركيز المحلولين . وتبين مـن غطس أنبوب يحتوي محلولا سكرياً تغطى نهايته بغشاء حيواني كالمثانة . في ماء اناء كما في الشكل (16) مرور جزيئات الماء عبر الغشاء الى محلول السكر بدليل ارتفاع المحلول في الانبوب واستمرار هذا الارتفاع الى ان يتساوى الضغط الهيدروستاتيكي الذي فوق الغشاء مع الضغط الذي يدفع الماء خلال الغشاء من الأسفل . ويسمى هذا الضغط ضغطاً حوليـاً Osmotic Pressure

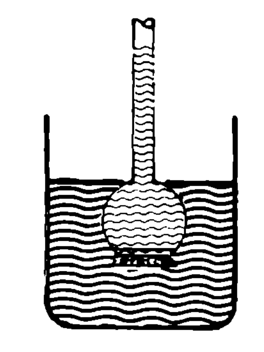


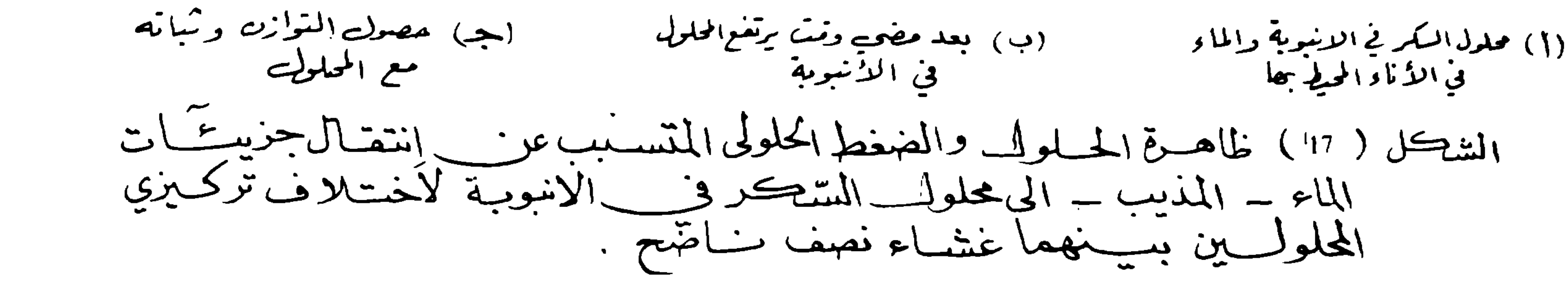
الشكل (16) الحلول خلال غشاء حيواني

ويقاس بالارتفاع الذي يبلغه المحلول فوق مستوى الماء وخارجه . ويعرف بأنه الضغط الاضافي الذي يجب ان يسلط على محلول لمنع مرور المذيب عندما يكون السائلين منفصلان بغشاء نصف ناضح . ويتسبب الضغط الحلولي عن القوة التي تميل الى احداث توازن بين المذيب النقي والمحلول كما يظهر من الشكل (17)









(ا) محلول السكر في الانبوبة والماء في الأناء المحيط بها

(ب) بعد مضي وقت يرتفع المحلول في الأنبوبة

(جـ) حصول التوازن وثباته مع المحلول

الشكل (١٧) ظاهرة الحلول والضغط الحلولي المتسبب عن انتقال جزيئات الماء – المذيب – الى محلول السكر في الانبوبة لأختلاف تركيزي المحلولين بينهما غشاء نصف ناضح .

وقد اوضحت دراسة الحلول بأنه تم وفقاً للتالي

أ) لايمكن أن يحدث الحلول الا اذا كانت مسافات الغشاء تسمح بمرور المذيب (الماء عادة) دون مرور المذاب . فأن كان نضوح الغشاء للمذاب والمذيب متساوياً فأن المحلولين على جانبي الغشاء يمتزجان . غير أن الضغط الحلولي يتضاءل لأن مرور السائل يحدث على جانبيه داخلاً وخارجاً .

ب) تمر السوائل خلال الغشاء باتجاه يؤدي الى مساواة تركيزي المحلولين اللذين على جهتي الغشاء فاذا فصل بين الماء ومحلول السكر بغشاء نصف ناضح . فأن الماء ينفذ في الغشاء نحو المحلول محولاً تخفيفه . والحلول شبيه بتنافذ مادة في سائل (تغطية محلول مركز ملون لبرمنكنات البوتاسيوم بطبقة ماء بعناية وحذر تظهر أن جزيئات المذاب تنفذ في طبقة الماء الى أن يتجانس التركيز في طبقتي المحلول والماء) ويكون فيها اتجاه التنافذ . كما لاحظ كراهام . دائماً من منطقة التركيز العالي الى منطقة التركيز الواطيء . بصرف النظر عن اختلاف المواد في سرعة تنافذها . بهدف مجانسة التركيز . وهذا ما يحدث عند الحلول . ولكن المذاب غير قادر على الحلول من الغشاء نصف الناضح . لذلك يحدث التخفيف بمرور الماء نحو المحلول المركز . ويؤيد هذا انقطاع مرور الماء عندما يتساوى تركيز محلولين يفصل بينهما غشاء نصف ناضح . أما اذا أحتوى المحلولان مذابين مختلفين . فأن المرور لاينقطع عند تساوي التركيزين . وانما عند تركيزين يمكن تعينهما بالتجربة . ويدعى المحلولان اللذان لايحدث حلول بينهما خلال الغشاء نصف الناضح الذي يفصلهما متساويين في القوة Isotonic . ووجد أن المحاليل المختلفة المساوية في القوة لمحلول ما . متساوية في القوة فيما بينها أيضاً وهذا ما يسمى احياناً بقانون المحاليل المتساوية في القوة الذي يعين على مقارنة ضغوط الحلول للمواد المختلفة .

وقد اظهرت قياسات فيفر باستعمال محاليل الدكستروز ونترات البوتاسيوم وغيرها من المواد اضافة لمحلول سكر القصب بدرجة حرارة 15 م المثبت في الجدول (23) يوضح بان الثبات التقريبي لنسبة الضغط الحلولي الى تركيزالمذاب بما يشير الى أن الضغط الحلولي بثبوت درجة الحرارة يتناسب طردياً مع التركيز .

ويوضح الجدول (24) تأثير درجة الحرارة على الضغط الحلولي لمحلول 1 من سكر القصب وفقاً لما جاء بدراسة فيفر . ويظهر منها بأن الضغط الحلولي يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة حسبما يدل عليه الثبات التقريبي لنسبة الضغط الحلولي الى درجة الحرارة المطلقة .

التركيز C	الضغط الحلول π	نسبة π C
1	535 mm Hg	535
2	1016 mm Hg	508
4	2082 mm Hg	521
6	3075 mm Hg	513

الجدول (23) الضغط الحلولي لمحاليل سكر القصب

درجة الحرارة T المطلقة	الضغط الحلولي π	نسبة π T
280. 0 K	505 mm Hg	1. 80
286. 9	525 mm Hg	1. 83
295. 2	548 mm Hg	1. 85
305. 2	544 mm Hg	1. 79
309 2	567 mm Hg	1. 83

جدول (24) تأثير درجة الحرارة المطلقة على الضغط الحلولي

أثبت فان هوف J.H. Van Hoff عام 1887 بأن قياسات فيفر للضغط الحلولي اظهرت تماثلاً تماماً بين خواص المحاليل وخواص الغازات .

فلوفرض بأن C تركيز المحلول مقاساً بالمول في وحدة الحجم (لتر).

V حجم المحلول مقاساً بنفس الوحدات لمول واحد

لتر مول أو $\therefore C = \frac{1}{V}$

وكما ظهر من الجدول (23) فأن :

كمية ثابتة = $\frac{\pi}{C}$

وبالتعويض عن قيمة C في المعادلة السابقة بما يساويها $\frac{1}{V}$

$\frac{\pi}{C} = V =$ كمية ثابتة ...(1)

وهذه العلاقة مماثلة لقانون بويل للغازات Boyles' law فيما اذا رمزنا للضغط الحلولي بـ p من الأجواء ولحجم المحلول الذي يحتوي مولاً غرامياً من المذاب بـ V من اللترات . كما أن علاقة التناسب المباشر للضغط الحلولي ودرجة الحرارة المطلقة (K) لتركيز معين كما في الجدول (24) يظهر بأن هناك علاقة مكافئة لقانون غاي لوساك (Gay Lussac) تنطبق على المحاليل :

$$\therefore \frac{\pi}{T} = \text{كمية ثابتة} \quad \ldots(2)$$

ولمحلول ذو تركيز معين فأن حاصل جمع المعادلتين 1 و 2 ينتج عنه أن :

$$\pi V = RT \quad \ldots\ldots (3)$$

حيث R = ثابت

ويشابه الثابت R في المعادلة (3) ثابت المعادلة العامة للغازات (R) التي يمكن حساب قيمتها بوحدات لتر – جو وحدة حرارية مول استناداً الى النتائج التي حصل عليها فيفر في الجدول (23) .

ففي القراءة الاولى من الجدول أعطى (1 غم) سكر في (100 غم) ماء ضغط حلولي قدرة (505 مم) زئبق بدرجة حرارة مطلقة قدرها (280 0K) . علماً بأن (R) مقاسة بلتر–ضغط درجة مول و π مقاسة بالجوو C جزيء لتروحجم المحلول المحتوي على 1 غم سكر = 100.6 مل وأن الوزن الجزيئي للسكريساوي 342 .

$$\therefore C = \frac{1.00}{342} \times \frac{1000}{100.6}$$

$$= 0.00291 \text{ مول لتر}$$

$$\text{الضغط الحلولي} = \frac{505}{760} \text{ ضغط جو}$$

$$\text{الدرجة الحرارية المطلقة} = 280 \text{ K}$$

$$\therefore R = \frac{\pi}{TC} = \frac{505}{760} \times \frac{1}{280 \times 0.0291}$$

$$= 0.081 \text{ مول درجة حرارة جو – لتر}$$

وبالمقارنة يظهر جليا بأن قيمة R كثابت متطابقة سواء كانت للغازات أو المحاليل .

ويطلق على المعادلة (3) اسم معادلة فانت هوف للمحاليل المخففة التي يمكن كتابتها على الشكل التالي

$$\pi = RTC \quad \ldots(4)$$

حيث $\frac{1}{V} = C$

وعليه يمكن صياغة الحقائق السابقة المتعلقة بالعوامل المؤثرة في الضغط الحلولي بالقانون العام التالي :

الضغط الحلولي لمحلول مخفف يساوي الضغط الذي يسببه المذاب لو أمكن تحويله الى غاز في درجة الحرارة نفسها واشغل حجما يساوي حجم المحلول نفسه .

وهومايعرف بقانون فانت هوف . ومعنى ذلك أن المعادلة العامة للغازات $PV = RT$ يمكن استخدامها في حسابات الضغط الحلولي دون تغيير في قيمة (R) ويصبح تطبيقها على المحاليل غيرالالكتروليتية لأن لمحاليل الالكتروليتات ضغوطا أعلى مما يحسب من هذه المعادلة .

ويمكن استعمال المعادلة رقم (4) في ايجاد قيمة الضغط الحلولي وكذلك التركيز المولي (Molar Concentration) للمحلول ومن ثم حساب الوزن الجزيئي (Molecular weight) للمذاب .

أن قياسات الضغط الحلولي تستعمل عادة لايجاد الاوزان الجزيئية للجزيئات المعقدة مثل البروتينات (Rroteins) والكاربوهيدرات (Carbohydrates) والبوليمرات (Polymers) .

مثال (1) :

يحتوي محلول على (4.0 غم) من بوليمركلوريد متعدد الفنيل Chloride Poly Vinly في لترمن الداى أوكسين Dioxine وجد أن الضغط الحلولي لهذا المحلول يساوي (6.4×10^{-4}) جو في (27 م) .
ماالوزن التقريبي للبوليمر ؟

الحل :

حيث أن C (تركيز المحلول) يجب أن يحدد بعدد المولات

$$n = \frac{W}{M}$$

$$\therefore C = \frac{W}{M} = \frac{4}{M}$$

حيث M الوزن الجزيئي و W وزن المادة .
وباستعمال المعادلة (4) والتعويض

$$\pi = RTC$$

$$6.4 \times 10^{-4} = 0.082 \times 300 \times \frac{4}{M}$$

$$M = 1.5 \times 10^{-5}$$

مثال (2) :

احسب الضغط الحلولي لمحلول مولاري واحد لمادة الكترولیتية بدرجة حرارة صفر مئوي .

الحل :

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

وحيث ان (V) مقاسة بالالتار لذلك فأن $\frac{n}{V}$ هي في الواقع مولارية المحلول وبالتعويض فأن :

$$\pi = 1 \times 0.082 \times 273$$

$= 22.4$ جو

مثال (3) :

احسب الوزن الجزيئي للمذاب (A) اذا كان الضغط الحلولي لمحلول يحتوي (10) غم لتر يساوي (10.00) جو بدرجة (27) م ْ.

الحل :

$$V = RTC$$

$$= RT \frac{W}{M}$$

$$M = \frac{WRT}{V} = \frac{(10.0)(0.082 \text{ liter atm deg - mole})(300 \text{ deg})}{(10.00 \quad 760) \text{ atm } (1.00 \text{ liter})}$$

$= 18.700$ g mole .

مثال (4) :

محلول يحتوي (18) غم من سكر الكلوكوز في اللتر وله ضغط حلولي = 239 جو بدرجة (23) مئوية . أحسب الوزن الجزيئي للكلوكوز .

الحل :

لنفترض أن الوزن الجزيئي للكلوكوز (M) . فان الحجم الذي يحتوي هـــذا الوزن الجزيئي = $\frac{M}{18}$ ولما كان R = 0.082 و P = 2.39 جو و T = 296K
وبالتعويض في المعادلة :

$$PV = n\,RT$$

$$2.39 \times \frac{M}{18} = 0.082 \times 296$$

$$M = \frac{0.082 \times 18 \times 296}{2.39} = 183$$

مثال (5) :

استعملت مادة وزنها الجزيئي (286) في تجربة للضغط الحلولي . فـــأذا أذيبت‌منها (10.3) غم في (100) سم ماء . كم يبلغ الضغط الحلولي للمحلول في (20) م .

الحل :

لنفرض أن الضغط الحلولي (π) . ولما كان وزن المذاب في لترمن الماء (10·3) غم فأن الحجم $V = \frac{M}{W} = \frac{286}{10{\cdot}3}$ وأن درجة الحرارة (T) تساوي 293K و R = 0.082 وبالتعويض في المعادلة العامة $\pi V = nRT$ ينتج أن :

$$\pi . \frac{286}{10{\cdot}3} = 0.082 \times 293$$

$$\therefore \pi = \frac{293 \times 0.082 \times 10{\cdot}3}{286}$$

$$= 8.66$$ جو

تفسير الحلول والضغط الحلولي

مع أن كثيراً من الحقائق المتعلقة بالضغط الحلولي وقوانينه أصبحت معلومة . الا أن اسباب هذه الظاهرة لاتزال غامضة . وعلى الرغم من أن نظريات متعددة قد اقترحت لتفسيرها غير أن أيا من هذه النظريات لم تف بالغرض المطلوب تماماً . اذ حسب الباحثون الأولون الغشاء نصف الناضح وكأنه منخل له مسامات تبلغ من الصغر بحيث تسمح لجزيئات الماء الصغيرة بالمرور لكنها تمنع جزيئات المذاب (السكر مثلا) الكبيرة . وأفترضت نظرية أخرى أن الغشاء يفعل فعل حزمة من الانابيب الشعرية الدقيقة . معتبرة أن للغشاء نصف الناضح خاصة شعرية .

على أن الطريقة التي يبدو أنها تنطبق على معظم الملاحظات التجريبية هي الذوبان المفضل Perferential Solubility القائلة بأن احدى المادتين (المذيب هنا) لها افضلية الذوبان في الغشاء فتنفذ من جانب وتخرج من الجانب الأخر . ويؤيد هذه النظرية ماتبين من قانون الضغوط الجزيئية لدالتن من أن الهيدروجين ينفصل عن خليطه النتروجين عند مرور الخليط خلال منتفخ البلاديوم الساخن . بما يشير لذوبان الهيدروجين في البلاديوم . فينفذ فيه ثم يخرج منه الى الجهة الثانية . ولعل مايحدث عند الحلول شبيه بذلك .

ولا بد لنا من التأكيد بأن البحث عن نظرية لتفسير الضغط الحلولي أهم من تفسير نصف النضوح . فالضغط الحلولي موجود في محلول سواء أكان الغشاء موجوداً . من عدمه . فليس الغشاء سوى اداة تسهل قياس الضغط الحلولي . وما من تأثير لصحة أو خطأ نظريات الغشاء نصف الناضح على الضغط الحلولي .

ولتفسير الضغط الحلولي عرفت نظريتان هما : –

1 – النظرية الحركية (Kinetic Theory) :

تفترض بأن الضغط الحلولي مثل ضغط الغاز . ينشأ عن ضربات جزيئات المذاب على الغشاء . وأن عدد الضربات التي يوقعها المذيب على جدار الغشاء المواجه له . هو أكثر من عدد الضربات التي يوقعها المحلول على الجدار الآخر . ولذلك يجري المذيب نحو المحلول محاولاً مساواة تلك الضربات على الجانبين .

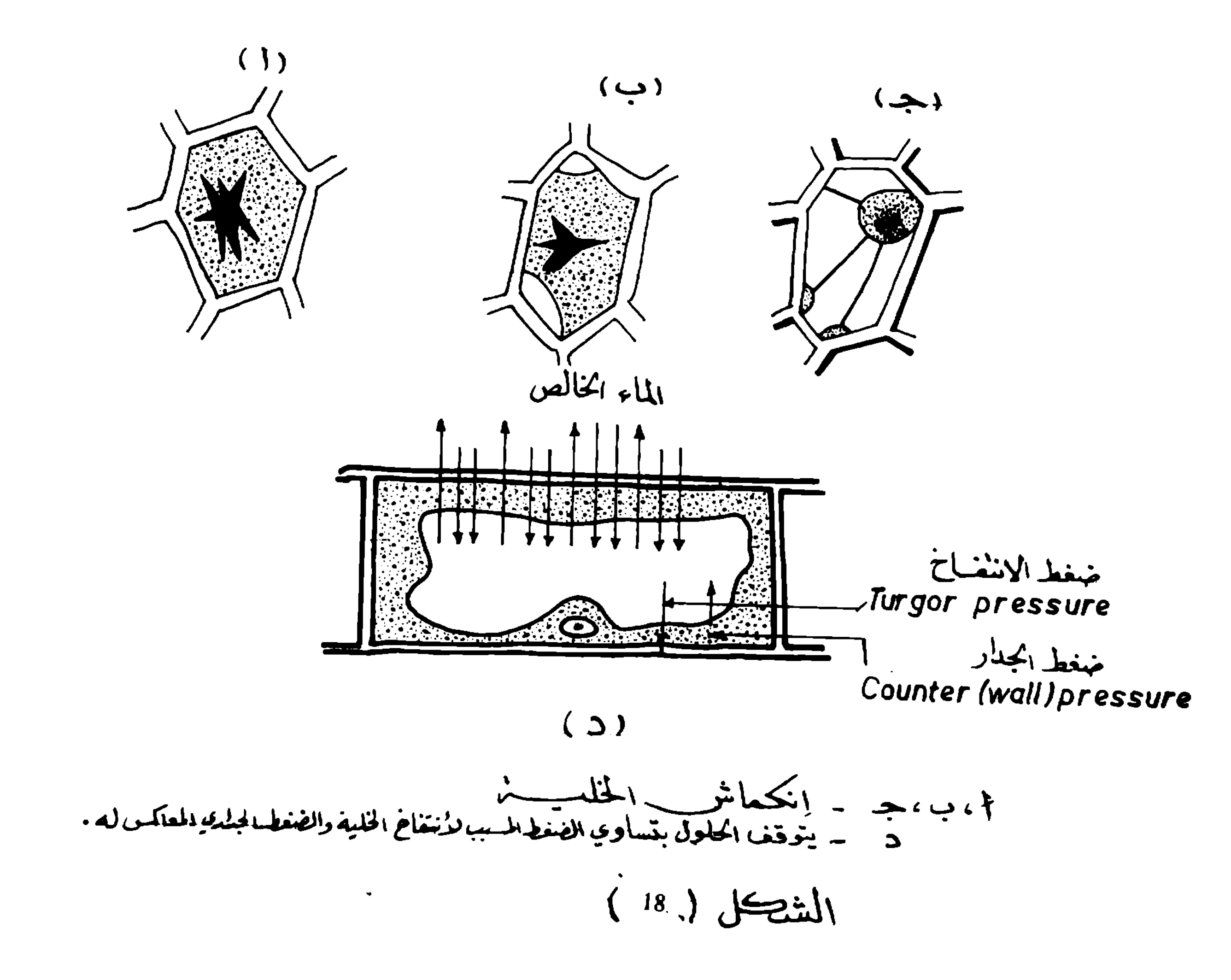
2 - النظرية الهيدروستاتيكية (Hydrostatic Theory) :

وتعزى هذه النظرية دخول المذيب الى المحلول لوجود قوى جذب بين المذيب والمذاب . قد يكون سبب ذلك اختلاف المادتين في التوتر السطحي Surface tension

الحلول وأهميته البايولوجية (Osmosis & Its BiologicalImportance)

للخلايا الحيوانية والنباتية وبعض المركبات اللاعضوية الجيلاتينية فعل الأغشية نصف الناضحة . وعندما نفصل محلولين مختلفين في تركيزهما بغشاء نصف ناضح فان بعضاً من المذيب ينتقل عبر الغشاء من المحلول المخفف الى المحلول المركز في محاولة لمساواة التركيز .

تحتوي الخلايا الحيوانية والنباتية دائماً على محاليل الاملاح والسكر ومواد عضوية اخرى لا مجال لتعدادها ولجدران الخلايا التي تحيطها فعل الغشاء النصف الناضح أن لم تكن تامة كنصف ناضحة . وفي خلية نباتية صحيحة يدخل الماء عبر الغشاء مكوناً ضغطا داخلياً يتسبب في اندفاع مادة الخلية نحو جدرانها ينجم عنه انتفاخها (turgor) ومع أن تركيز الماء في سايتوبلازم الخلية لا يمكن أن يقترب من تركيز الماءالخالص المحيط بالخلية فان عملية الحلول تتوقف عندما يساوي ضغط جدران الخلية الضغط المسبب لانتفاخها . وعلى هذا فلو غمرت الخلية في محلول(10 سكروز) له ضغط حلولي عالي فان الماء فان الماء سينتقل خارجا منها عبر الغشاء مسببا ابتعاد السايتوبلازم من جدرانها مسببا انكماشها (plasmolysis) كما يظهر من الشكل (18) -



أ ، ب ، جـ - إنكماش الخليـــة
د - يتوقف الحلول بتساوي الضغط المسبب لانتفاخ الخلية والضغط الجداري المعاكس له.

الشكل (18)

وهكذا تظهر لنا أهمية الحلول بالنسبة للحيوانات والنباتات حيث يمكن اعتبارها عملية يتوزع فيها الماء الى جميع خلايا الكائنات الحية بأعتبار جدران الخلايا أغشية نصف ناضحة يمر الماء خلاله في الأتجاهين . ومن الأهمية بمكان الأشارة هنا الى أن غشاء الخلايا الحية Living Cells membrance ناضح لمواد معينة . فأيونات المغنيسيوم Mg^{++} ions الصغيرة لاتمر عبر جدران القناة الهضمية (Gastro Intestinal Tract) غير أن هذه الجدران تسمح لجزيئات الكلوكوز (glucose) الأكبر حجماً بالمرور خلالها بمعدل أعلى من أن يوصف كنفوذ بسيط . (Simple diffusion) .

يتناسب الضغط الحلولي مع تركيز المادة المذابة . اومع عدد الجسيمات المذابة في وحدة معينة من حجم المحلول وفي الأنظمة البايولوجية يتولد الضغط الحلولي نتيجة للأختلاف في تركيز المادة على جانبي الغشاء الذي أن عبر عنهما بـ C_2 ، C_1 فأن :

$$\pi = (C_2 - C_1)RT$$

حيث (π) هي الضغط الحلولي .

واذا كانت C_1 = صفر (مذيب نقي) فأننا سنحصل على العلاقة :

$$\pi = CRT$$

أن زرق المحاليل في الدم يجب أن يأخذ الضغط الحلولي بنظر الأعتبار ومعدله للدم حوالي (7.7) ضغط جوي يرتفع قليلاً مباشرة بعد تناول الوجبات ثم ينخفض . فكريات الدم الحمراء (R.B.C) Red Blood Corpusclar لايتغير مظهرها عند وضعها في محلول كلوريد الصوديوم 0.85٪ وهو كما يظهر المحلول مساوى في قوته لمحتويات الكريات الحمر ويعرف طبياً بأسم محلول الملح الطبيعي (Normal Saline Solution) - بينما تنفجر اذا وضعت في المحاليل الأقل تركيزاً نتيجة تشربها للماء (Swell) . غير أنها أن وضعت في محلول ضغطه الحلولي (تركيزه) أعلى من الضغط الحلولي للدم الأعتيادي فأن الماء يخرج من الخلية وتذبل .

ويتم تنظيم (Adjusted) الضغط الحلولي للمحاليل المستعملة في الزرق بأستعمال محلول كلوريد الصوديوم . ويطلق طبياً على المحاليل التي لها نفس الضغط الحلولي كما للدم اسم (Isotonic Solutions) أو المحاليل المتساوية القوة . أما تلك المحاليل التي لها ضغط حلولي أقل من الضغط الحلولي للدم فتسمى (Hypotonic Solutions) والمحاليل التي لها ضغط حلولي أعلى من الضغط الحلولي للدم Hypertonic Solutions

اسئلة وتمارين

1 - حصل مورس على النتائج الاتية عند اجرائه التجارب في الضغط الحلولي للمانتول $C_6H_{44}O_6$. بين كيف تتفق هذه القياسات مع قوانين الضغط الحلولي .

وزن المانتول في 100 غم ماء	الضغط الحلولي في 10 م	الضغط الحلولي في 40 م
1.82	2.314 جو	2.557 جو
3.64	4.609	5.107
5.46	6.940	7.664

2 - ماذا تفهم من الضغط الحلولي للمحلول ؟ يشغل وزن معين من مادة (10) لترات في (97) م وضغط (740) مم في الحالة الغازيـة . وعند اذابـة هذا الوزن في (4.5) لتر ماء في (24) م بلغ الضغـط الحلولـي (770)مم . كيـف تفسر هذه الحقائق ؟

3 - اذا أذيب (200) ملغم من السايتوكروم Cytochrome في كمية كافية من الماء حجمها النهائي (10) مل . فاذا كان الوزن الجزيئي للسايتوكروم (C) يساوي (12400) . ويفرض أن المحلول وضع في انبوبة الاختبار الحلولي وختمت بغشاء يسمح بمرور جزيئات الماء وليس جزيئات السايتوكروم (C) فما ارتفاع المحلول في الانبوب عندما يصل حد توازن الضغط الحلولي

(الارتفاع 41.0)

4 - اذا كان الضغط الحلولي لمحلول ناتج من اذابة (1.8 غم) البومين في (100) غم من الماء بدرجة (25) م يساوي (76.7) مم من الماء فما وزن المذاب ؟

5 - أحسب الضغط الحلولي لمحلول مائي حجمه (200) مل ويحتوي(3.6)غم من سكر الكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ بدرجة حرارة (27)م .

6 - محلول مائي يحتوي (48) غم من السكروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ في (200) مل بدرجة حرارة (300 K) فصلت عن ماء نقي بواسطة غشاء نصف ناضـح . مالضغط الذي يجب أن يسلط على المحلول لمنـع ظاهـرة الحلول ؟

7 - جد الضغط الحلولي بدرجة(25)م لمحلول حضر بأذابة(8.5) غم من مادة

(وزنها الجزيئي (340) في (500) مل .

(1.223 جو)

8 - لمحلول (4) سكر قصب ضغط حلولي قدره (208.2) سم الزئبق بدرجة (15) م° . جد الوزن الجزيئي للسكر ؟

(345.1)

9 يتساوى في القوة (Isstonic) محلول (6) للكلوكوز .(2 1) لمحلول × بنفس الدرجة الحرارية .

مالوزن الجزيئي للمركب (60)

10 - يتساوى في القوة محلول اليوريا NH_2CONH_2 مع محلول (3) للكلوكوز $C_6H_{12}O_6$. جد تركيز اليوريا في المحلول . (10 غم سم^3)

11 - أملأ الفراغات التاليــة :

أ - الحلول هو مرور ——— خلال ——— الى ———

ب - سيانيد النحاس الحديدوزي يعمل كغشاء ———

ج - الضغط الحلولي يكافيء الضغط الهيدروستاتيكي الذي ———

د - الضغط الحلولي يكافيء ——— الذي يجب أن يسلط على——— لمنع ——— الحلول .

12 - اشرح التشابه بين الضغط الحلولي والضغط الغازي وصف طريقة متقنة لتعيين الضغط الحلولي .

13 - ماهي تطبيقات الضغط الحلولي وأهميته البايولوجية ؟

14 - كيف يختلف الحلول عن التنافذ ؟

15 بين العلاقة التي تربط الضغط الحلولي والكتلة المولية للمذاب ؟

16 - ما المقصود بالاغشية النصف ناضحة ؟ أشرح فعل مثل هـذه الأغشيـة .

17 - لماذا لايتساوى في القوة محلول $\frac{M}{10}$ لملح الطعام والسكر على الرغم أنهما متساويان في المولارتي .

18 فسر لماذا لايروي شرب الماء المالح ضمأ العطشان ؟

19 - لماذا تعطى أهمية خاصة للضغط الحلولي لمحلول يزرق في الدم ؟

20 اشرح المصطلحات التاليـــة : -

أ Isotonic ب- Hypotonic جـ- Hypertonic

21 - قارن بين الضغط الحلولي لـ :

أ- محلول تركيزه(0.1M) من كبريتات النحاس

ب- محلول تركيزه(0.1M) من كلوريد الباريوم

جـ- محلول ناتج من مزج حجوم متساوية من (أ) و (ب) بعد الترشيح . مـــع الافتراض بأن الاملاح متأينة (90)٠

22 - جد الوزن الجزيئي لأنزيم الكيموتربسنوجين Chymotrypsinogen اذا كانت اذابة (1.553)غم منه في محلول حجمه (100) مل بدرجة حرارة (25)مْ تسبب ضغطاً حلوليا قدره (15)مْ من الماء

(25,000)

23 عين الضغط الحلولي لمحلول من البولي ايزوبيوتيلين الصناعي في البنزول بدرجة (25) مْ ووجد ان العينة التي تحتوي على (0.2)غم من المذاب فـــي (100 سم^3) من المحلول تؤدي لارتفاع قدره (2.4)م عند نقطة الاتزان الحلولي . فاذا كانت كثافة المحلول (0.88 غم / سم) فما هو الوزن الجزيئي للبولي ايزوبيوتيلين ؟

(510 × 2.4)

المصادر

1- Samuel Glastone and David Lewis
Elements of Physical Chemistry Macmillan and company, London, Revised 2nd Edition 1966.

2- Clyde R. Dillard and David E. Goldberg
Chemistry : Reactions, Structure and Properties Collier-Macmillan kimited, London, 1971.

3- Paul Ander and Anthony J. Sonnessa
Principles of Chemistry .
Collier - Macmillan Internation, 2nd Edition, London 1971.

4- Richard E. Dickerson, Harry B. Gray and Gilbert P. Haight, Jn.
Chemical Principles W.A. Benjamin, Inc. Menlo Park, California, 2nd Edition 1974.

5- Walter J. Moore.
PhysicalCgemistry
Longman Group Limited 5th Ed. Newemperssion 1974.

6- P. W. Atkins
Physical Chemistry Oxford University Press, 1978.

7- R. Stephen Berry, Stuart A. Rice and John Rosa Physical Chemistry.
John Wiley and sons, 1980.

8- Samuel H. Maron, F. Prutton
Principle of Physical Chemistry
Collier - Macmillan International Edition 1969.

الفصل الثاني

1- التحليلُ اللوّني

2- النظائر المشعّة والنشاط الاشعاعي

التحليل اللوني (Colorimetric Analysis)

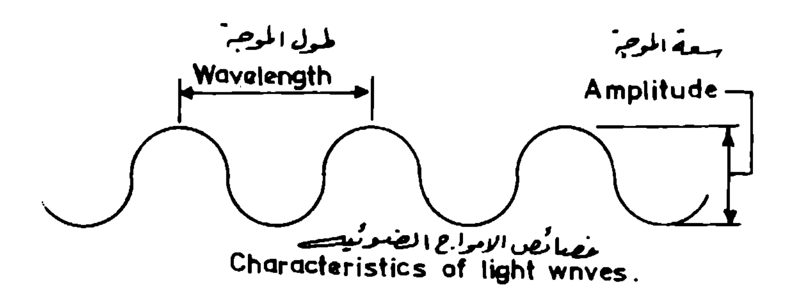
تتطلب التحليلات الكيميائية في الكثير من الاحيان ضرورة تعين نسب واطئة جداً (0.01) من الشوائب في المواد التي تحتويها وهي نسبة يصعب تحديدها باستخدام طرق التحليل التقليدية . سواء كانت وزنية أو حجمية . لتعينها يلجأ لاستعمال طرق حديثة خاصة في التحليل تعتمد على كمية الضوء الممتص في المنطقة المرئية للطيف . كما يتم قياس عدد من الانزيمات في مدى طيف الاشعة فوق البنفسجية (UV) ويتم قياس اخرى في مدى طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) كالتحليل الطيفي (Spectrophotometry Analysis) والتحليل اللوني (Colorometric Analysis) وغيرهما .

ولأن هناك الكثير من التجارب التي تجري في المختبرات السريرية تعتمد اساساً على التحليل اللوني . كان لابد . من وقفة متسعة تتناول الاساس العلمي لهذه التحليلات تشمل الاشعاع وطاقته وطبيعته وقوانين الامتصاص وعلاقة ذلك بطاقة الاشعاع المار في وسط معين وبتراكيز المحاليل والوانها . باعتبارها الاسس التي تستند اليها طريقة التحليل اللونى .

– الاشعاع والطاقة : (Radiation and Energy)

يقصد بالاشعاع (Radiation) الصورة التي يمكن أن تنتقل بها الطاقة من نقطة الى اخرى عبر الفضاء . ولأن لجميع الاشعاعات طبيعه مماثلة فستؤخذ طبيعة الضوء مثالاً لها . باعتبار أن معرفة طبيعته تساعد في تفهم انبعاث (Emission) وامتصاص (Absorption) الضوء . ومدى استعمال هذه الخواص في المختبرات الآلية .

ومع أن هناك عدة نظريات وضعت لتفسير طبيعة الضوء . الا أن النظرية السائدة . هي التي ترى بأن للضوء – الاشعاع – طبيعة ثنائية . موجية يمكن على اساس منها تفسير بعض صفاته كالحيود (diffractions) والتداخل (Interference) وجسيميه فسرت على أساسها خاصيته الاخرى المعروفة بالتأثير الكهروضوئي (Photoelctric Effect) . فالضوء وفقا لهذه النظرية نوع من الاشعاع الكهرومغناطيسي (Electromagnetic Radiation) الذي ينتقل في الفضاء بسرعة فائقة هي سرعة الضوء (3×10^{10} سم ثا) على شكل امواج – موجات مستعرضة (Transverse waves) – شبيهة بالموجات الناتجة من القاء حجر في بركة او نهر – دون أن يتحرك الوسط الذي تسير فيه تنتج عنها الحركة الموجية كما في الشكل (19) :



خصائص الامواج الضوئية
Characteristics of light wnves.

الضوء البنفسجي Violet light

يتصف بكونه ضوءاً قصير الموجة عالي التردد (عدد الموجات بالثانية الواحدة) ولذا له طاقة عالية

الضوء الأحمر Red light



Light with long waves has low frequency (fewer waves per second) and low energy

يتصف بكونه ضوءاً طويل الموجة ذا تردد واطئ فهو ذو طاقة واطئة

الشكل (19) انتشار أو توالد الاشعاع الكهرومغناطيسي بشكل موجات متباينة قصيرة وطويلة مختلفة الطاقة

وتتكون الموجة من مجموعة من القمم (Crests)،والانخفاضات (قعر) trough وتعرف المسافة المحصورة بين قمتين متتاليتين أو انخفاضين متتالين للموجة بطول الموجة (λ) (wave length) . اما عدد الموجات التي تمر بنقطة معينة في ثانية واحدة فيعرف بتردد الموجة(ν)(wave's freguency) الذي يمكن تعيينه بقسمة المسافة التي يسيرها الضوء في ثانية واحدة على طول موجة واحدة . كما تبين المسافة المحصورة بين خط مسار الموجة وأعلى نقطة على القمة أو أوطىء نقطة في انخفاض الموجة بسعة الموجة(A)(Amplitude) . وتتميز موجات ضوء – اشعاع – معين بتردد أو طول موجتــه .

وقد دلت التجارب العملية بأن جميع موجات الضوء تنتشر في الفضاء بسرعة(C) ثابتة قدرها(3×10^{10} سم / ثا) . وعلى اساس من هذا تستنتج العلاقات الرياضية التالية .

$$C = \lambda \nu \qquad \dots (1)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \qquad \dots (2)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad \dots (3)$$

ومن هذه العلاقات – وكما ثبت عمليا – فأن اختلاف لون الضوء يعزى لاختلاف طول موجته – وبالتالي تردد ها كما يظهر من العلاقة (1) – فللضوء الاحمر اطول موجات الضوء المرئي قدرها 7.5×10^{-5} سم في حين أن للضوء البنفسجي أقصر موجات الضوء المرئي بطول قدرها (3.85×10^{-5} سم) . أما سعة الموجة (A) فهي التي تحدد شدة اللون (Intensity) .

يقاس تردد الموجة بوحدات الدورة بالثانية . ويقاس طول الموجة بوحدات مختلفة منها السنتمتر . المايكرون (المللي) مايكرون والانكستروم .

والجدول (٢٥) يوضح الوحدات المستعملة في وصف الموجة

حيث يعني μm = مايكرون أو مايكرومتر

μ_m نانومتر أو نانون nanon

A انكستروم Angstrom

1 متر = 100 سم

1 سم $= 10^{5}\ \mu_m$

$= 10^{7}\ nm$

$= 10^{8}\ A$

$= 10\ mm$

$1 = 10^{3}\ \mu_m$

$= 10^{6}\ nm$

$1\ \mu_m = 10^{3}\ nm$

$= 10\ A_{10}$

$1nm = 10\ A$

الجدول (25)

الوحدات المستعملة في قياسات طول الموجة

اوضحت الدراسات الطيفية . بأن الطيف الكهرومغناطيسي يحتوي جميع انواع الاشعاع كما يظهر من الشكل (20) والجدول (26) وانه طيف مستمر نتيجة التدرج والتداخل بين اطوال موجاته المختلفة مع بعضها بحيث انعدمت الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها واعتبرت هذه الحدود حدود تقريبية

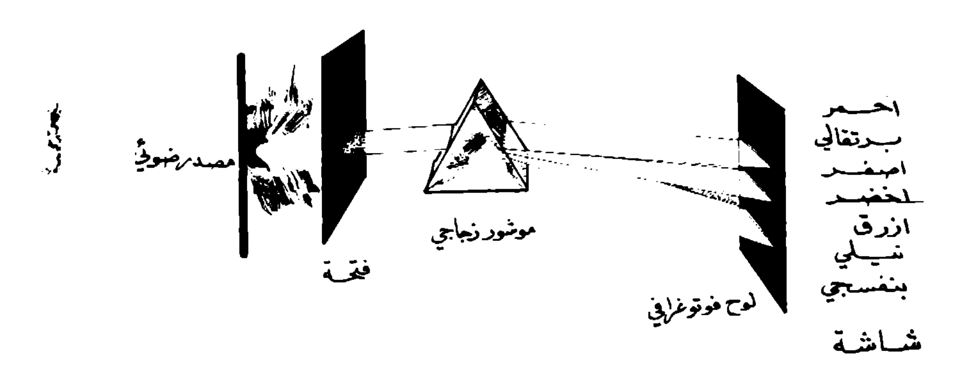
نوع الاشعاع Type of Radiation	طول الموجة التقريبي	
	بالسنتمتر	بالوحدات الاعتيادية
الاشعة السينية X – Rays	10^{-7} الى 10^{-10}	10^{-2} الى 10 A
الفوق البنفسجية Ultraviolet	4×10^{-4} الى 10^{-7}	1 الى 400 nm
الضوء المرئي Visibile Light	4×10^{-5} الى 10^{-5}	400 الى 800 nm
الاشعة تحت الحمراء Infrared	8×10^{5} الى 3×10^{-2}	0.8 الى 300 nm
الامواج المايكروئية Microwave	3×10^{-2} الى 10^{-2}	0.03 الى 100 سم
امواج الراديو Radiowaves	10^{2} الى 10^{5}	1 الى 1000 سم

الجدول (26) مناطق الطيف الكهرومغناطيسي التقريبية



الشكل (20) الطيف الكلي للاشعاع الكهرومغناطيسي ومناطقه

وكما تبين من الشكل (20) و الجدول (26) فأن الضوء المرئي يشغل منطقة ضيقة من الطيف الكلي للاشعاع الكهررومغناطيسي تقع اطوال موجاته بين (400 - 800 μ_m) فتتحسسها العين البشرية التي لاتتحسس اطوال موجات اخرى ولهذا فهي غيرمرئية كالاشعة تحت الحمراء (IR) التي موقعها بعد النهاية الحمراء للضوء المرئي والاشعة الفوق البنفسجية (UV) التي موقعها يأتي قبل النهاية البنفسجية للطيف . فأن احتوى الاشعاع جميع اطوال الموجات التي تقع ضمن الطيف المرئي وسقطت على العين حصل الاحساس باللون الابيض الذي يحتوي على اطوال موجية محصورة بين (380) نانومتر للون البنفسجي كحد ادنى لطول الموجة (حد اعلى للتردد) و (750) نانومتر للون الاحمر كحد اعلى لطول الموجة (حد ادنى للتردد) . ولواسقط الضوء الابيض - شعاع ضوئي - على موشور زجاجي (Prism) ومن ثم استقبلت الاشعة المنكسرة على شاشة كما في الشكل (21) لوجد بأن الشعاع الابيض يتحلل الى مجموعة من الالوان المتداخلة مع بعضها لايمكن تحديد النقطة التي يتم عندها انتهاء لون وابتداء اللون الذي يليه ولذلك



الشكل (21) طيف الضوء المرئي الناتج من تحلل الضوء الابيض

فأن طيف الضوء المرئي الذي يسهل تصويره على لوح التصوير اومشاهدته على شاشة او كقوس قزح (Rainbow) نتيجة لتحلل ضوء الشمس خلال مروره من الهواء عبر القطرات المائية في الجو . هوطيف مستمر تشغل الوانه المختلفة في الطيف المرئي مواقع مختلفة فيه وكما هي مصنفة تقريبا في الجدول (27) .

طول الموجة wave lenght μ_m	اللون Color	
610 – 750	Red	الاحمر
585 – 610	Orange	البرتقالي
565 – 585	Yellow	الاصفر
490 – 565	green	الاخضر
435 – 490	Blue	الازرق
400 – 435	Violet	البنفسجي

الجدول (27) تركيب الضوء المرئي

أما الاشعاع الكهرومغناطيسي وكما يظهر من الشكل (20) والجدول (26) فأنه يغطي طيفا واسعا من الطاقة التي تظهر فيه الطاقة الكهرومغناطيسية وكأنها مكونة من كتل منفردة من الطاقة تعرف بالفوتونات (photons) أو الكوانتا (quanta) التي هي وحدة قياس هذه الطاقة وقيمتها ($h\nu$) حيث (ν) تردد موجة الاشعاع و (h) ثابت بلانك 6.6×10^{-27} ارك – ثانية وهكذا فان لطاقة الجسم المشع صفة مزدوجة فهي تمتلك صفة الحركة الموجية بنفس الوقت الذي تسلك فيه وكأنها تتكون من دقائق الطاقة المعروفة بالفوتونات او الكمات .

وبحكم الصورة التي عبرت عن طبيعة الضوء فأن العلاقة الرياضية بين طول موجة الاشعاع وطاقته ومايستنتج على اساس منها . يمكن ان تشتق كما يلي : –

$$c = \nu\lambda$$

$$\therefore \nu = \frac{c}{\lambda} \qquad \ldots (1)$$

وباستعمال العلاقة التي توصل اليها بلانك بين الطاقة Energy وتردد الموجة الضوئية (frequency) التالية :

$$E = h\nu \qquad \ldots (2)$$

وبتعويض (ν) في المعادلة (2) بما يساويها في المعادلة (1) ينتج أن :

$$E = h\frac{c}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \qquad \ldots (3)$$

حيـــث :

E = طاقة الفوتون .

h = ثابت بلانك = 6.6×10^{-27} ارك – ثا .

v = تردد الموجة الضوئية

λ = طول الموجة الضوئية

c = سرعة الضوء = 3×10^{10} سم / ثا

وهكذا يمكن أن يعبر رياضيا عن الحركة الموجية للاشعاع الكهرومغناطيسي وطاقته بالعلاقة .

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \ldots (4)$$

ومنها يستنتج بأن الاشعاع – اللون – ذو طول الموجة الاقصر يتكون من فوتونات ذات طاقة اعلى على عكس اللون ذو طول الموجة الاطول فستكون طاقته أوطأ . ولهذا السبب فأن للضوء البنفسجي ذو طول الموجة الاقصر (3.85×10^{-5} سم) طاقة أعلى من طاقة الضوء الاحمر ذو طول الموجة الأطول (7.5×10^{-5} سم) ولذلك فأن الضوء البنفسجي يعاني انكسارا اكثر مما يعانيه الضوء الاحمر عند تحليل الضوء الابيض . كما يستنتج من هذا بأن اي تغير في طاقة ضوء ما سيصاحبه تغير في طول موجته وبالتالي تغيرا في لونه ولان الطاقة تتناسب طرديا مع التردد . لذلك يجب الحذر عند التعرض للاشعاع ذو التردد العالي كأشعة (كاما) اوالاشعة السينية (X – rays) . أما الاشعاعات ذات الطاقة الواطئة كالحمراء وامواج الراديو الطويلة . فانها تمر من اجسامنا دون أن تحدث ضررا حتى وأن كانت ذات شدة عالية .

وعلى الرغم من أن الاشعاع يعرف بطول موجته أو تردد ها . فأنه يعرف وخاصـــة للاشعة ذات الاطوال الموجية القصيرة كاشعاعات (كاما) والاشعة السينية بطاقته التي تقاس بالاف الالكترون فولت (kev) اومليون الكترون فولت (Mev) .

ولايجب اغفال حقيقة امكانية عزل طول موجي معين من الضوء عن الاطوال الموجية لاخرى . لغرض الحصول على ضوء اواشعاع احادي اللون (monochromatic light) فالاشعاع الذي طول موجته (540) نانومتر هو ضوء احادي اللون ويظهر بلون بنفسجي . ولعزل الاطوال الموجية – الاشعة الاحادية اللون – تستعمل المرشحات (fillters) التي تعزل الحزم الضوئية ذات الطول الموجي (540±20) نانومتر والمواشير (Prisms) ومحززات الحيود (diffraction grating) التي تعزل الحزم الضيـــقـــة .

- اصل أو منشأ أطياف الامتصاص

(The Origin of Absorption Spectra)

اذا اصطدم شعاع ضوء أبيض بالوسط الذي يمر به . فأنه أما أن يعاني انعكاسا او يمتص اوينفذ . فأن امتص الوسط - اعتياديا الزجاج او المحلول اومجموعهما - جزء من الضوء الساقط . فان الضوء المنعكس او النافذ - المار - يظهر كلون متمم في منطقة الطيف المرئي التي تم عندها الامتصاص . كما يظهر ذلك الجدول(28) الذي يحتوي قائمة بمختلف الالوان ومتمماتها (Complementry Colors)

اذا نفذ اومر الضوء خلال مادة سائلة او صلبة او غازية فأن سرعته اعتياديا تكون أقل من سرعته في الفراغ بينما يبقى تردده ثابتا . ويطلق على نسبة سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في المادة بمعامل الانكسار (Refractive Index) الذي يتناسب مع طول الموجة وتركيب المادة .

وبوضوح اكثر فان للشعاع الابيض المار في خلية زجاجية (Cuvette) مملوءة بمحلول ستكون له طاقة أقل من الشعاع الاصلي . وقد يتوزع فرق الطاقة هذا بالتساوي على موجات

Complementry color اللون المتمم	Color اللون	wave length طول الموجة μ_m
الاصفر - الاخضر	البنفسجي	435 - 400
الاصفر	الازرق	480 - 435
البرتقالي	الاخضر - الازرق	490 - 480
الاحمر	الازرق - الاخضر	500 - 490
الارجواني	الاخضر	560 - 500
البنفسجي	الاصفر - الاخضر	580 - 560
الازرق	الاصفر	595 - 580
الاخضر - الازرق	البرتقالي	610 - 595
الازرق - الاخضر	الاحمر	750 - 610

الجدول (28) الوان الضوء المرئي ومتمماتها .

الضوء المرئي فتظهر كألوان معينة يظهر الجدول (28) الاختلاف المتباين في الالوان الناتج عن عملية الامتصاص. حيث تتسبب الخسارة او التغير في طاقة الاشعاع النافذ نتيجة لامتصاص الطاقة في تغييرات معينة في الذرات او الأيونات او الجزيئات ضمن المحلول . قد ينتج عنه امتصاص شعاع ذو طول موجي معين . في حين ان طاقات امواج اخرى تبقى نسبيا دون تغيير .

وايماء لفكرة الفوتون كمكون لطاقة الاشعاع . من الممكن ان يفترض بان امتصاص الطاقة يتم بوحدات او بكمات مميزة توصف بالعلاقة التالية : -

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

ووفقا للنظرية الكمية . فان الدقيقة او الجسيمة لاتمتلك كمية محددة من الطاقة وأنما هي تشغل مستوى معين من الطاقة ولذلك فأن انتقالها من مستوى طاقة الى مستوى طاقة اعلى يتطلب امتصاصها للطاقة بكمية محددة ومميزة او مضاعفاتها - وحدة او مضاعفاتها - لتتحول من مستوى طاقتها الاعتيادي الى مستوى طاقة الاثارة .

عرف استعمال التفاعلات اللونية في المحاليل منذ الايام الاولى للتحليل الكيميائي . اذ لم يمر وقت طويل على معرفة حقيقة ان النحاس يعطي لونا ازرقا مع الامونيا حتى اشار البعض لوجود علاقة بين شدة لون المحلول وكمية النحاس . ومن هنا فان التحليل اللوني تكنيك او طريقة تقنية تستعمل لقياس تركيز المادة في المحلول باعتبار ان هناك علاقة بين تركيز العنصر او الايون الذي تحدثه .فكلما زادت شدة اللون كلما كان تركيز العنصر او الأيون في المحلول اكثر. وكانت خطوة مماثلة او مشابهة شدة لون المحلول المجهول مع سلسلة من المحاليل القياس تحت نفس الظروف هي الخطوة الثانية . التي استخدمت منذ عام (1803) ولوقتنا الحاضر لمعرفة تركيز المحلول المجهول بتساوي شدتهما . وهكذا ظهر ولأول مرة التحليل اللوني المرئي الذي طبق لتعيين التراكيز الواطئة جدا . ولعل نسلر (Nessler) من اشهر الاسماء التي ارتبطت بهذا التحليل عندما نشر اختباراته باستعمال الامونيا عام 1850.

تتصف طريقة مماثلة او مناظرة (Matching) اللون مع او ضد محاليل قياس حضرت مسبقا بكونها سهلة ورخيصة بحيث ان هناك حالات يعتبر فيها هذا التحليل ذو فائدة على الرغم من خطأ العين الاعتيادية في اختلافات التركيز بنسبة (5 ٪) غير انها تستطيع من جهة اخرى ولدرجة قليلة تمييز الاختلافات في الظل عند مقارنة الالوان الحقيقية . وبذا تستطيع العين المدربة ان تدرك او تقدر الاختلافات بين المحاليل المخففة بطريقة ادق مما تقدمه لنا الآت قياس الطيف .

ولقياس التحليل اللوني صممت العديد من مقاييس اللون(Colorimeters) منها مقياس دوبسك (Duboseq colorimete) وهو مقارن (Compartor)في واقع الحال) والمقياس اللوني للوفيبوند(Lovibond Colorimeter)الذي يهدف لقياس الالوان بتعابير عددية (numerical Terms) استنادا لسلسلة من الزجاج القياس بثلاث الوان اولية(Primary) وغيرها . ومع ان هناك شك بدقة هذه القياسات مقارنة للعين المدربة فان لها ميزة توفير النتائج العددية .

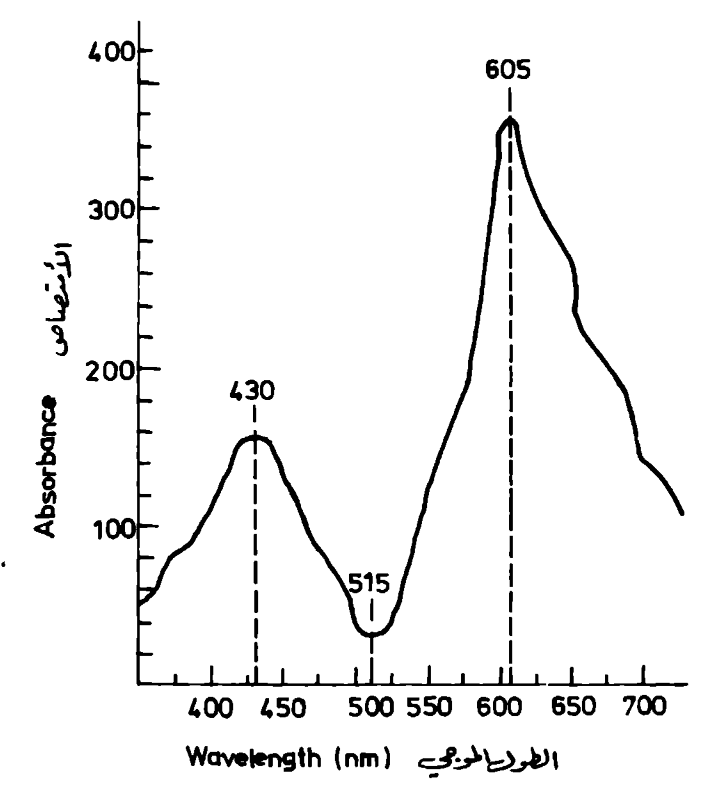
وافعيا لم يحصل اي تطور . ولم تكن هناك طريقة فعالة ومثالية في التحليل اللوني . قبل ان تصنع اجهزة لهذا القياس وفق اسس فيزيائية معتمدة . تربط بين تركيز المحلول ولونه او بشكل ادق بين تركيزه والامتصاص الضوئي (Optical absorption) وهي الظاهرة التي استخدمت منذ عام 1930 .

ان الزيادة في تركيز المادة تسبب عمق لون المحلول الذي يعطي اويظهر ذلك اللون نتيجة لمرور الضوء الابيض في المحلول وامتصاص المحلول لجميع الاطوال الموجية – الالوان الاخرى – وانعكاس الاطوال الموجية للون المرئي . فلو امرر الضوء الابيض في محلول وظهر ان لون المحلول اخضرا . فان هذا يعني ان جميع الاطوال الموجية الاخرى قد امتصت جميعها . وانعكست فقط الاطوال الموجية المحصورة بين(490 550) نانومتر وهو المدى الذي يظهر فيه اللون الاخضر .

يوضح الشكل(22)طيف الامتصاص المرئي لمادة ما بتركيز معين . يظهر فيه الحد الاعلى للامتصاص (maximum absorption) او اعلى قمة(maximum peak)في الطول الموجي (605) نانومتر التي يحدث عندها أوطأ نفوذ (transmittance minimum) ويظهر الحد الادنى للامتصاص (minimum absorption) عند الطول الموجي (515) نانومتر . وفي الطول الموجي هذا . يظهر الحد الاعلى للنفود (maximum transmittance)وينتج لون ازرق – اخضر في المحلول

وعلى هذا فأن السائل (أو الصلب) يظهر ملونا لانه يمتص اطوال موجية معينة تاركا الضوء بالاطوال الموجية الاخرى لتنفذ منه . ومن هنا فأن ميزة الجسم الملون ليست الضوء النافذ(light transmitted)أو المنعكس وانما كمية الضوء الممتصة .

ان القانونين المعنين بهذه الصفة هما قانونا بير – لامبرت(Beer - Lambert) وشاركهما في ذلك بوغر (Bouger)



الشكل (29) منحنى الامتصاص، ويظهر فيه الحد الاعلى للامتصاص في 605 نانوميتر والحد الاعلى للنفوذ في 515 نانوميتر.

قانون بوغر - لامبرت

وضع بوغر هذا القانون الذي يعد اللبنة الاساس في التحليل اللوني عام 1729 واعاد لامبرت (Lambert) صياغته بعد (31) سنة من ذلك التاريخ ولهذا منح للاخير اكتشافه. وينص القانون على أن طبقات الوسط الممتص المتساوية السمك تمتص اجزاء متساوية من الاشعة النافذة أو بعبارة اخرى أن الاشعة الضوئية المتوازية اذا مااخترقت جسما ملونا - هو المحلول في هذه الحالة - فأن نسبة مايمتص من اشعة لا يعتمد على شدة الضوء الساقط وبالتالي فأن أي طبقة من الوسط الممتص مساوية بالسمك للطبقة التي تسبقها تمتص نسب متساوية من الاشعاعات التي تمر فيها.

وبفرض ان :

I_0 هي شدة الضوء الساقط في المحلول

I هي شدة الضوء المار خلال المحلول (عموما $I < I_0$) وبما أن نفوذية الضوء ، T ، (Transmittance) للطول الموجي المتساوي (ذاته) يساوي نسبة طاقة الاشعاع النافذ – المار – الى طاقة الاشعاع الساقط .

$$\therefore T = \frac{I}{I_o} \quad \dots (1)$$

أما

$$\% T = \frac{I}{I_o} \times 100 \quad \dots (2)$$

فهي النسبة المئوية للنفوذ (Percent transmission) التي تقدر فيها نفوذية الاشعاع في الوسط الذي يمر من خلاله عادة ويعبر لوغارتم مقلوب (T %) عن الكثافة الضوئية (OD) (Optical density) التي يفضل حاليا تسميتها بالقدرة على امتصاص الضوء Absorbance (A)

$$A = 2 - \text{لو}\ \% T \quad \dots (3)$$

التي يمكن اشتقاقها رياضيا كما يلي : –

بأخذلوغارتم حدود المعادلة (1) نحصل على أن : –

$$\text{لو}\ \% T = \text{لو}\ \frac{I}{I_0} + \text{لو}\ 100$$

$$\therefore - \text{لو}\ \frac{I}{I_0} = \text{لو}\ 100 - \text{لو}\ \% T$$

وبما أن – لو $\frac{I}{I_0}$ = A كما تبين سابقا وأن

$$\text{لو}\ 100 = 2$$

$$A = 2 - \text{لو}\ \% T$$

-2 قانون بيير (Beers Law):

أن درجة امتصاص محلول يحتوي مذابا ملونا . للضوء . هي دالة لتركيزه . وعلى ضوء من ذلك نص قانون بيير على أن شدة حزمة الضوء الاحادي اللون تتناقص بدالة أسية مع أزدياد امتصاص وسط الامتصاص . وهو كما يرى مشابه لقانون بوغر لكونه بنسب الانخفاض في الدالة الاسية لشدة الضوء بزيادة تركيز المذاب الملون حسابيا وفقا للعلاقة الرياضية التالية :

$$KC = \text{لـو} \frac{I_o}{I} \quad \ldots (4)$$

حيث : –

C = تركيز المحلول

K = ثابت يعتمد على طول الموجة وطبيعة محلول الامتصاص وسمك النموذج .

ومع أن قانون بيير هو المظهر الاساس للامتصاص . غير أنه لايعتبر كاملا اذا لم يرتبط بقانون بوغر بمعادلة موحدة هي :

$$KC = \text{لـو} \frac{I_0}{I} \quad \ldots (5)$$

أو أن :

$$\boxed{KCl = A = 2 - \text{لـو}\ T} \quad \ldots (6)$$

حيث : –

C = تركيز المحلول

l = طول مسار الضوء في المحلول

K = ثابت تعتمد قيمته على الوحدات المستعملة في قياس C و l

والمعروف . أن قسما من الاجهزة مصنعة لتعطي قراءات (T ٪) مباشرة بدلا من (A) . التي يتم استخراج قيمتها باستعمال المعادلة (6) . وهو تأكيد لتفضيل ايجاد قيمتها حسابيا . على الرغم من توفر جداول خاصة لهذا الغرض .

لاتخضع نسبة كبيرة من المحاليل الملونة لقانون بيير وتشذ عنه بسبب التغير في تركيبها الكيميائي خلال عملية التخفيف . فأن افتراض . على سبيل المثال . بأن المعقد العميق اللون ذو التركيب الكيميائي $Fe(SCN)_6^{3-}$ يتحلل مائيا بشكل تدريجي يكون بالمقارنة مصحوبا بتغييرات لونية نتيجة للتغير الكيميائي في التركيب . فأن بالامكان افتراض حدوث هذا التغير على الوجه التالي : –

$$Fe(SCN)_6^{3-} + HOH \rightleftharpoons Fe(SCN)_5(H_2O)^{2-} + SCN^-$$

(اللون A)　　　　　　(اللون B)

$$Fe(SCN)_5(H_2O)^{2-} + HOH \rightleftharpoons Fe(SCN)_4(H_2O)_2^- + SCN^-$$

(اللون B)　　　　　　(اللون C)

$$\Big\Updownarrow HOH$$

$$Fe(SCN)_3(H_2O)_3 + SCN^-$$

(اللون D)

ولهذا فأن أيون معقد الفري ثايوسيانات لايخضع لقانون بير في أية عملية تتضمن تخفيفه بالماء . مثله مثل أيون الدايكرومات البرتقالي اللون خلال عملية تخفيفه بالماء ليعطي محلولا اصفر اللون ذو (pH) يختلف عن الاصل .

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

برتقالي　　　　　　اصفر

مثال (1) :

ماقيمة (A) لمحلول نسبة النفوذية (T ٪) فيه تساوي (68) .

الحل :

A = 2 − لو T ٪

= 2 − لو 68

= 2 − 1.8325 = 0.168

يستخدم في غالبية التجارب والقياسات قانون بير – لامبرت لايضاح العلاقة بين (A) ، (C) على ورق بياني تطبيقا للمعادلة (6) وذلك بثبات (l) حيث نحصل على خط مستقيم يمثل انحداره (Slope) قيمة الثابت (K) الذي اصطلح على تسميته بمعامل المتصية (a) (absorptivity) كالتالي رمزا واشتقاقا :-

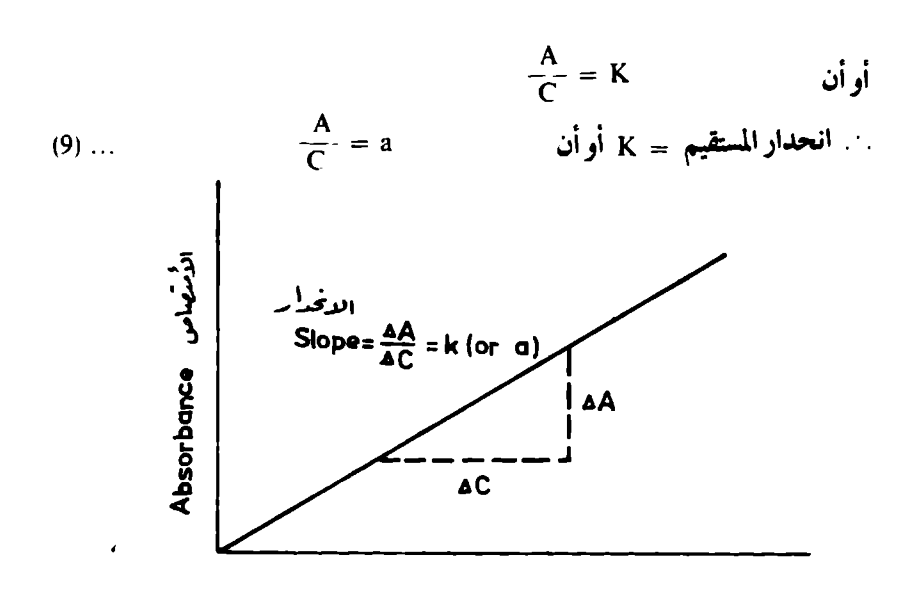
$$A = KCl$$

حيث أن طول مسار الضوء (L) ثابتا في جميع القياسات .

$$\therefore A = KC \quad ...(8)$$

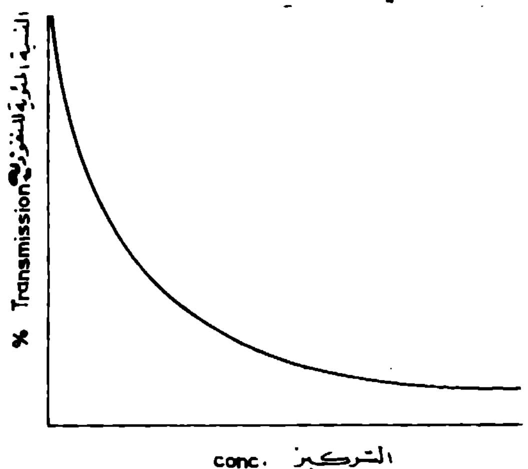
أو أن $\frac{A}{C} = K$

∴ انحدار المستقيم = K أو أن $\frac{A}{C} = a$ ... (9)



الشكل (23) يوضح كيفية قياس الانحدار (K) او معامل المتصية (a) برسم الامتصاص ضد التركيز .

أما عند رسم علاقة النسبة المئوية للنفوذ (T ٪) مع التركيز على ورق بياني . فأن المنحني الناتج لايكون خطا مستقيما نتيجة لوجود العلاقة اللوغارتمية بين (T ٪) والتركيز ولذلك فأنه يظهر كما في الشكل (24) :



الشكل (24) يوضح علاقة النسبة المئوية للنفوذ (T%) بالتركيز (C)

وكما يبدو فأنه ليس من السهولة الاستفادة من الخط البياني للعلاقة بين النسبة المئوية للنفوذ (T ٪) مع القدرة على امتصاص الضوء (A) كما تتوسم الافادة من رسم منحني القدرة على امتصاص الضوء (A) نسبة الى التركيز (C) وذلك لأن العلاقة الاولى علاقة عكسية باعتبار أن (100) للنفوذ تقابل تركيزا قدره صفر . وبسبب مابيّن اضافة الى أن رسم العلاقة بين القدرة على امتصاص الضوء (A) نسبة الى التركيز تعطي قراءة اسهل لذلك فانها الطريقة الاكثر استعمالا في المختبرات .

من الممكن حساب تراكيز محاليل متساوية في القدرة على امتصاص الضوء ولكنها تختلف في طول مسار الضوء . وذلك بمقارنة مسار الضوء بالنسبة لهذه المحاليل باستعمال المقياس اللوني لدوباسك (Duboscq cdorimeter) . وتستعمل الاجهزة الحديثة في القياس أنابيب اختبار ذات زجاج معين أو خلايا زجاجية خاصة (Cuvittes) . ولاجراء تجربة معينة يثبت مسار الضوء فتنتج عن ذلك العلاقة الرياضية (8) . التي يمكن استعمالها (قانون بير-لامبرت) لمقارنة القدرة على امتصاص الضوء والتركيز لمحلولين مثلا . وفقا للعلاقات الرياضية التالية .

$$(8) \ldots \quad KC = A$$

$$(10 \ldots \quad \frac{A_2}{C_2} = \frac{A_1}{C_1} = K$$

او ان

$$(11) \ldots \quad K \times \frac{A_2}{C_2} = \frac{A_1}{C_1}$$

حيث (C_1) هي تركيز المحلول القياس (Standard Solution) وبقياس القدرة على امتصاص الضوء لكل من المحلول القياسي والمحلول المجهول نحصل على تركيز المحلول المجهول تطبيقا للعلاقة التالية :

$$(12) \ldots \quad C_1 \times \frac{A_2}{A_1} = C_2$$

حيث :

C_1 = تركيز المحلول القياس

C_2 = تركيز المحلول المجهول

A_1 = قدرة امتصاص الضوء للمحلول القياس

A_2 = قدرة امتصاص الضوء للمحلول المجهول

مثال(2):

اذكان لديك محلول قياس حجمه (1) مل ويحتوي على (100) ملغم / ديسيلتر. ومحلول مادة مجهولة حجمه(1) مل ووجد عند قراءة قيمة (A) للمحلولين باستعمال جهاز القياس اللوني أن

$A_2 = 0.289$ للمحلول المجهول

$A_1 = 0.345$ للمحلول القياس

جد تركيز المحلول المجهول ؟

الحل :

$$C_1 \times \frac{A_2}{A_1} = C_2$$

$$100 \times \frac{0.289}{0.345} =$$

$= 83.8$ ملغم / ديسيلتر.

مثال (3):

لتقدير الكلوكوز في عينة من مصل الدم الخالية من البروتين المخففة بنسبة (1 : 10) استخدام محلول قياس تركيزه (0.1) ملغم / مل عند تحليل(0.5) مل من عينة المصل والعينة الخالية من البروتين . وباستعمال مقياس الشدة اللونية . امكن الحصول على النتائج التالية : -

A_2 لعينة المصل الخالية من البروتين للمحلول المجهول $= 0.195$

$C_1 = 0.1$ ملغم مل للمحلول القياس

A_1 للمحلول القياس $= 0.250$

جد تركيز الكلوكوز في المصل مقدرا بالملغم ديسيلتر

الحل :

$$C_1 \times \frac{A_2}{A_1} = C_2$$

$$0.1 \times \frac{0.195}{0.250} =$$

$= 0.078$ ملغم مل

$= 7.8$ ملغم دل

بما أن العينة خففت بنسبة (1 : 10) .

$\therefore C_2 = 7.8 \times 10$

= 78 ملغم / ديسيلتر

ملحوظة : –

حيث ان حجم عينة المصل وحجم العينة من المصل الخالية من البروتين متساويان فأن الحجم لايدخل في الحسابات .

في جميع المسائل التي مرت ، افترض بأن قانون بير – لامبرت ينطبق كليا . حيث أن القدرة على امتصاص الضوء تتناسب طرديا مع التركيز في حدود عديدة من القيم . غير أن هناك حالات ليست بالقليلة تشذ عن اتباع هذا القانون . فيحصل الانحراف عنه نتيجة للاسباب التالية :

1 وجود اخطاء في الجهاز (Instrumental errors) مثل تشتت الضوء في جدران الخلية الزجاجية (Cuvette) .

2 - اخطاء فنية (Technical errors) كاستخدام ادوات زجاجية غير نظيفة أو أخذ قراءات غير صحيحة .

3 - وجود مواد غريبة تتداخل في الامتصاص مع المادة المراد تقديرها .

4 - التداخل الكيميائي للمواد .

وكما يظهر من الجدول (29) فان نسبة التركيز الى القدرة على امتصاص الضوء تقل بارتفاع التركيز .

1	2	3	4	5
C ملغم/دل	A	$\frac{C}{A} = K$	A′	$\frac{C}{A'} = K'$
10	0. 125	80. 0	0. 124	80. 6
20	0. 252	79. 4	0. 247	81. 0
30	0. 372	80. 6	0. 365	82. 2
40	0. 499	80. 2	0. 478	83. 7
50	0. 628	79. 6	0. 584	85. 6

الجدول (29)

علاقة التركيز بـ (A) عندما ينطبق قانون بير – لامبرت (العمود الثالث وعندما لاينطبق القانون (العمود الخامس) .

ففي العمود الاول تشير (C) الى تراكيز محاليل قياسية مختلفة . وفي العمود الثاني ترمز (A) الى القدرة على امتصاص الضوء . ويمكن حساب قيمة (K) بنواتج قسمة ($\frac{C}{A}$) التي تظهر في العمود الثالث . كنتيجة لانطباق قانون بيير . حيث ($\frac{C}{A} = K$) وهو مقلوب (12) التي تساوي ($\frac{A}{C}$). يمكن توضيح ذلك بتطبيق المعادلة (12) التي تنص بان $C_1 \times \frac{A_2}{A_1} = C_2$ التي يمكن كتابتها بهذه الصورة $\frac{C_1}{A_1} \times A_2 = C_2$ وحيث أن ($\frac{C_1}{A_1}$) ثابت = K عليه فان $K \times A_2 = C_2$ أن قيمة (K) في العمود الثالث ثابتة . وتمثل (A^-) في العمود الرابع قيم القدرة على امتصاص الضوء عندما لاينطبق قانون بيير - لامبرت . أما قيمة $\frac{C}{A^-}=$ في العمود الخامس فهي غير ثابتة وباستعمال الامثلة في العمود (1) ، (2) ، (3) في الجدول يمكن حساب متوسط قيمة (K) وهو (80.0) ومن ثم تستعمل قيمة (K) في المعادلة .

وعندما لاينطبق قانون بير - لامبرت . فأن قيمة (K) تعتمد على التركيز . والطريقة الأعتيادية لأستعمال (K) في حساب تركيز مادة مجهولة هو أن تجرى التجربة مع استعمال مجموعة من المحاليل القياسية مع المادة المجهولة وأن قيمة (A) للمحلول القياسي الاقرب الى المجهول هي المستعملة في الحسابات . فعندما $\frac{C_1}{A_1} = K$ فان $A_2 \times K = C_2$

مثال (4) :

أن اعطيت المعلومات التالية . فما تركيز الكلوكوز في المحلول المجهول .

التركيز ملغم دل	القدرة على امتصاص الضوء
50	0.104
100	0.208,
200	0.415
المحلول المجهول C_2	0.380

الحل :

أ- نحسب اولا معدل $K = K$

$$480 = \frac{50}{0.104} = K_{50}$$

$$481 = \frac{100}{0.208} = K_{100}$$

∴ معدل $481 = \frac{482 + 481 + 480}{3} = K$

$$481 = K$$

ب – نستعمل قيمة(K)لحساب تركيز المادة المجهولة تطبيقا للمعادلة : –

$$K \times A_2 = C_2$$

$$481 \times 0.380 =$$

= 182.8 ملغم / دل

مثال (5) :

في تجربة قمت بها . وحصلت على المعلومات التالية .
أحسب تركيز المحلول المجهول ؟

التركيز C غم دل	A القدرة على امتصاص الضوء
10	0.110
20	0.225
30	0.340
40	0.455
المحلول المجهول	0.200

الحل :

أ – تحسب قيمة(K)للمحلول القياسي الذي قيمة(A)له هي الأقرب الى قيمة (A) للمحلول المجهول .

$$88.9 = \frac{20}{0.225} = K$$

بما أن $K \times A_2 = C_2$

$$88.9 \times 0.200 = C_2$$

= 17.8 غم دل

- تهيأة منحني المعايرة واستعمالاته

Preparation and use of calibration curve

يستخدم منحني المعايرة الذي يوضح العلاقة بين القدرة على امتصاص الضوء والتركيز . في تقدير تركيز المحلول المجهول وتفضل الاستفادة منه بدلاً من الحسابات عند اجراء عدد كبير من التجارب مما يتطلب استعمال الكثير من المحاليل سواء خضعت لقانون بير- لامبرت أو شذت وانحرفت عنه .

يوضح الجدول (30) كيفية الحصول على منحني المعايرة من القيم المعطاة ومخططاتها التي تبينها الأشكال (25) و(26) .

وعند رسم منحني المعايرة . هناك بعض النقاط التي يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار .

1 - يرسم التركيز على الاحداثي السيني(X - axis) والقدرة على امتصاص الضوء على الاحداثي الرأسي(Y - axis) . وعند رسم(T) على ورق بياني شبه لوغاريتمي Semi log paper فتوضع على التدريج اللوغاريتمي .

2 - يتم رسم قيم التركيز وقيم القدرة على امتصاص الضوء على التدريجات غير اللوغاريتمية .

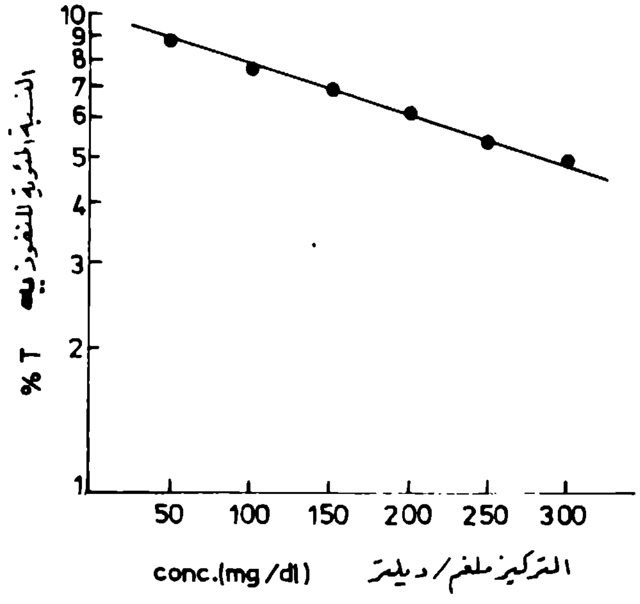
C ملغم / دل	A	% T
50	0.048	89.5
100	0.108	78.0
150	0.160	69.0
200	0.210	61.5
250	0.262	54.5
300	0.315	45.5

الجدول (30)

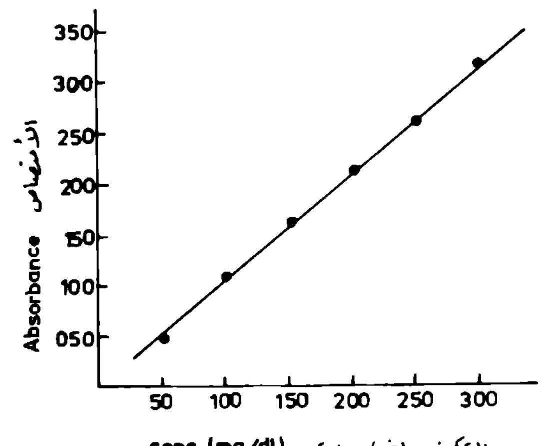
يوضح قيم (C).(A).(T) المستعملة في تهيأة منحني المعايرة .

3 - ان مدى القيم القياس المستعملة تعتمد على مدى القيم الاعتيادية ومدى القيم المتوقعة . فالمدى الاعتيادي للكلوكوز . مثلاً . بين(65 - 100) ملغم / دل عند استعمال أكثر الطرق الروتينية . لذلك فان المحاليل القياسي يجب أن تقع

في هذا المدى مع أن قيماً أعلى من هذا تستعمل اعتيادياً في المختبرات السريرية . ولعل المدى المعقول للمحاليل القياسية تتضمن تراكيز لغاية (300) ملغم دل وبالطبع فكلما ازداد عدد المحاليل القياس كلما كان منحني المعايرة أدق .



الشكل (25) ا- مخطط للقيم المعطاة في الجدول (30)



الشكل (26) ب - منحني المعايرة ، رسم العلاقة بين القدرة على امتصاص الضوء (A) والتركيز (C)

4 – ان كـان المحلول خاضعاً لقانون بير– لامبرت وانطبق الأخير عليه . فإن العلاقة بين القدرة على امتصاص الضوء وتركيز المحلول تظهر رسماً كخط مستقيم . وقـد يحصل احياناً انحراف عن الخط المستقيم للاسباب التي نوه عنها سابقاً فلا تقع جميع النقاط على خط مستقيم . عندها يرسم اعتيادياً خطاً مستقيماً يمر قـدر الامكان قريباً من النقاط المختلفة .

5 – ان منحني المعايرة لايمتد لأكثر من تركيز المحلول القياسي الأخير (أعلى تركيز) . حيث لايمكن تطبيق قانون بير– لامبرت في التراكيز العالية . فان كانت احـدى المواد المجهولة تقرأ أعلى من أعلى تركيز للمحلول القياسي . فاما أن يتم تخفيـف المحلول المجهول أو يؤخذ بنظر الاعتبار تراكيز أعلى بالنسبة للمحاليل القيـاس .

– الامتصاصية الجزيئية (Molar absorptivity)

تعرف الامتصاصية (a) رياضياً بأنها ناتج قسمة القدرة على امتصاص الضوء على تركيز المحلول ضرورياً في طول مسار الضوء (l) أي أن :

$$\frac{A}{C \times l} = a$$

حيث (A) . (C) . (l) هي المتغيرات في قانون بيـر– لامبـرت . وتعرف الامتصاصية أيضاً بالامتصاصية الجزيئية (E) Molar absor ptivity أو معامـل الانقراض الجزيئي Molar Extinction coefficient وعندئذ فان (E) تساوي حاصل ضرب الامتصاصية في الوزن الجزيئي للمادة . ان تعيين نقاوة مادة مـا تتم بمعرفة (E) لتلك المادة . ولذلك لايمكن أن يستعمل البيلروبن (Bilirubin) كمادة قياس أولية مثلاً . الا اذا كانت قيمة (E) لمحلوله في الكلوروفورم بين (59000) الى (64000) في طول موجي مقداره (453) نانومتر وفي (25) م .

مثـــال :(6)

اذيب (25) ملغم من عينة البيلروبن (Bilirobin) في الكلوروفورم واكمـل الحجم الى (100) مل . ثم خفف (2) مل من المحلول الى (100) مل باستعمال نفس المذيب . فوجد بأن قيمة (A) لهذا المحلول المخفف تساوي (0.386) في طول موجي (453) نانومتر وباستعمال خلية زجاجية Cuvette (1 سم) .

اثبت أن هذه المواصفات تطابق أو لاتطابق المادة القياس المعطاة أولاً اذا علمت بأن الوزن الجزيئي = 585

الحـــــل :

أ- نحسب اولاً كمية البيلروبن في اللتر بعد التخفيف :

$$W = \frac{25}{100} \times \frac{2}{100} = \frac{50}{10000} = 0.005$$ غم / لتر

ب- نحسب الامتصاصية الجزيئية :

$$a = E = \frac{A}{C \times 1} = \frac{0.386}{\frac{0.005}{585} \times 1}$$

$$E = \frac{0.386}{0.005 \times 1} \times 585$$

$$= 451.62$$

اذا لاتطابق مواصفات المادة القياس .

مثال (7) :

خففت عينة من الدم حجمها(0.02) س بـ(5)مل من كاشف لتقدير تركيز الهيموكلوبين(Hemoglobin). وفي طول موجي قدره(540) نانومتر . وجد أن قيمـــة(A)هـــي (0.405)وأن قيمـــة (E) للسيـــانـومثيـوهيمـوغلوبيـــن (Cyanomethehemoglobin) وهي المادة التي يحول اليها الهيموغلوبين هي (11000) . أحسب تركيزالهيموغلوبين (على فرض استعمال خلية زجاجية Cuvette ١ سم)

الحـــــل :

يمكن اعتبار تخفيف الدم(0.02) مل الى(5.02) مل هو بنسبة 1 = 251

$$E = \frac{A}{C \times 1}$$

$$11000 = \frac{0.405}{C \times 1}$$

$$C = \frac{0.405}{11000} \times 251$$

$$= 9.24 \times 10^{-3}$$ جزيئي/لتر

مثـال (8) :

محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) . قيمة (E) للمحلول تساوي (4258) وتركيزه (8.0565×10^5) جزيئي / لتر استعمل لحساب طول المسار الضوئي خلال خلية زجاجية (Cuvette) . فأذا كانت قيمة (A) تساوي (0.35) فما هي ابعاد الخلية الزجاجية ؟

$$\frac{A}{EC} = 1$$

$$\frac{0.356}{4258 \times 8.056 \times 10^5} =$$

$$= 1.04 \text{ سم}$$

– طرق قياس اللون أو مقارنة الالوان

(Mothes of color Comparison)

سبق وان بين . بأن التحليل اللوني تكنيك يستعمل لقياس تركيز المادة في المحلول اعتمادا على العلاقة بين تركيز المادة واللون الذي ينتج عن اذابتها في المحلول . حيث يتناسب تركيز المحلول الملون للمادة مع كمية الضوء الممتصة (Absorbed light) أو النافذة (Transmitted light) . وقد استخدمت هذه الخاصية في اجراء الكثير من الفحوصات والتحليلات في مختبرات الكيمياء السريرية . وفي جميع هذه الحالات فأن تعيين تركيز محلول مجهول بمقارنته مع لون محلول قياس . يستلزم أن تجري مقارنتهما تحت نفس الظروف . وبالتالي ففي جميع طرق التعيين اللوني التي سيتم التطرق اليها لاحقا يجب مراعاة مايلي :

1 - أن تتم اضافة الكاشف الى المحلول المجهول والمحلول القياس بنفس الكمية وبالتعاقب دون ابطاء .

2 - أن تتم التفاعلات مع المحلولين في آن واحد . اذ غالبا مايتغير اللون مع مرور الزمن .

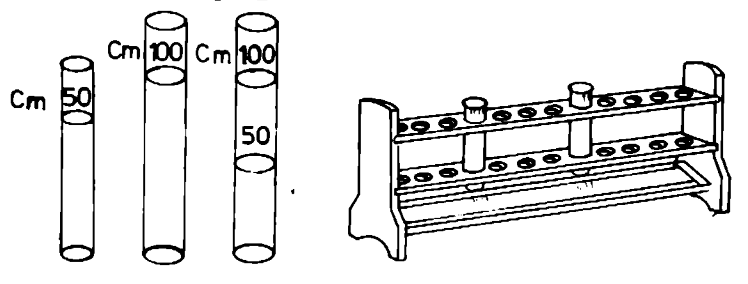
3 - اذا احتوى المحلول المجهول على أيونات غريبة لايمكن التخلص منها بأية وسيلة كانت . فمن اللازم اضافة نفس الكميات منها الى المحلول القياس . واذا ماكان اللون عميقا في شدته بسبب الايونات الغريبة هذه . فمن الواضح بأن التحليل اللوني لايصلح في تعيين كمية المادة المجهولة .

4 - أن تتم مقارنة لون المحلول القياس ولون المحلول المجهول في انابيب زجاجية متشابهة تماما ومصنوعة من نفس الزجاج . كما يجب أن تتم اضاءتها بالتساوي

ومن بين اهم الطرق المعروفة في التحليل اللوني مايلي : -

أ- طريقة التسلسل القياسي (Standard Series method)

تستعمل في هذه الطريقة أنابيب زجاجية عديمة اللون ومتجانسة . ذات قاعدة مسطحة يطلق عليها أنابيب نسلر (Nessler tubes) كما موضح في الشكل (27)



الشكل (27) أنابيب نسلر لطريقة التسلسل القياسي

يوضع المحلول المراد قياس لونه في الانبوبة الى حجم معين ويقارن لونه مع سلسلة المحاليل القياس التي حضرت بنفس الطريقة من محاليل معروفة التركيز لنفس المادة المراد تقديرها . وتتم المقارنة بالنظر عموديا خلال المحلول . ينقى على ضوء من ذلك المحلول القياس المشابه في اللون للون المحلول المجهول حيث يكون لهما نفس التركيز. وكقاعدة عامة يلاحظ ان لون المحلول المجهول يقع بين لونى محلولين قياسين متعاقبين . أن هذه الطريقة تستعمل عادة عندما تكون هناك مجموعة من المحاليل المجهولة التي يراد تعيين تركيزها وليس محلولا مجهولا واحدا لان تحضير المحاليل القياسية لعمل المقياس (scale) يلزم وقتاً لايستهان به . ولمقارنة الالوان باستعمال انابيب نسلر فقد صمم لهذا الغرض جهاز بسيط يحتوي على حامل أنابيب محسن من الخشب . حيث توضع الانابيب بجانب بعضها مع وجود مرآة تحتها دون أن تمسها . ثم تُتم مقارنة الوان المحاليل المجهولة والقياس بالنظر في المحلول بوضع عمودي .

ب- طريقة الازدواج (Duplication method):

في هذه الطريقة . يضاف لحجم معين من المحلول المجهول الذي تحتويه انبوبة نسلر . حجم معلوم من الكاشف . وفي انبوبة نسلر ثانية . يوضع حجم من الماء مساو لحجم المحلول المجهول . وحجم معلوم من الكاشف . ثم يضاف اليها من السحاحة

محلول المادة المجهولة الى أن ينتج نفس اللون في الانبوبتين عند النظر اليهما بشكل عمودي. أن الخطأ المحتمل في هذه الطريقة يقارب (±3) وقد يرتفع بعض الاحيان ليصل الى(±8)

جـ- طـريقــة التخفيــف (Dilution method) :

يتطلب استخدام هذه الطريقة تحضير محلول قياس واحد يسعى لان يكون تركيزه مساوي لتركيز المحلول المجهول عن طريق تخفيفه تدريجيا باضافة الماء ليتحول من المحلول ذو اللون الاكثر شدة الى مايشابه لون المجهول. ويتم التخفيف في اسطوانات زجاجية ذات اقطار متساوية ومدرجة بالملترات واعشارها. توضع الاسطوانة على حامل خشبي بستارة بيضاء - حليبية تكون خلفية للاسطوانة فتسهل قراءة حجم المحلول الذي تحتويه. ويتم العمل بوضع عينة من المحلول القياس مع الكاشف وكذلك المجهول في اسطوانة اخرى. ثم ينظر افقياً خلال الاسطوانتين. ومن ثم يخفف احد المحلولين - الاكثر تركيزا - لحين الحصول على محلولين متساويين في شدة اللون عند النظر اليهما من الجانب. اذ يتناسب التركيز النسبي للمحاليل الاصلية مع ارتفاع المحلول في الاسطوانتين. وبعد أن تقاس حجوم المحاليل قبل وبعد التخفيف. يصبح من السهولة حساب تأثير (titre) المحلول المجهول(T_2) من تأثير المحلول القياسي (T_1).

فأن افترض على سبيل المثال بأن :

V_1 = حجم المحلول القياسي الذي احتوته احدى الاسطوانات.

V_3 = حجم المحلول القياسي بعد اضافة الكاشف وتخفيفه الى الحجم المطلوب.

V_2 = الحجم المعين من المحلول المجهول الذي احتوته الاسطوانة الثانية.

V_4 = الحجم النهائي للمحلول المجهول بعد اضافة الكاشف والتخفيف بالماء.

وعند حساب تاثير المحلول القياس بعد التخفيف(T_3) وتاير المحلول المجهول بعد التخفيف (T_4) وكالتالي :

أن (1)مل من المحلول القياس الاصلي يحتوي(T_1)غم من العنصر المراد تعينه.

∴ مجموع وزن العنصر في المحلول الاصلي = $T_1 V_1$ غم

بما أن نفس الوزن يجب أن يحتويه حجم المحلول بعد التخفيف (V_3) مل.

$$\frac{V_1 T_1}{V_3} = T_3$$

وعلى نفس السؤال فأن :

$$\frac{V_2 T_2}{V_4} = T_4$$

وحيث أن لوني المحلولين المخففين متشابهين

$$T_4 = T_3$$

أو ان

$$\frac{V_2 T_2}{V_4} = \frac{V_1 T_1}{V_3}$$

أي أن

$$\boxed{\frac{V_4 V_1 T_1}{V_3 V_2} = T_2}$$

وتستعمل هذه العلاقة في حساب النتائج التي يحصل عليها بطريقة التخفيف من معرفة حجوم المحاليل القياسية قبل وبعد التخفيف وتاثير المحلول القياسي لمعرفة تاثير المحلول المجهول الذي يحدد منه تركيز المحلول المجهول .

من المناسب الاشارة هنا الى أن هذه الطريقة ملائمة للاستعمال أن كانت المحاليل التي يراد مقارنتها قريبة الشبه مع بعضها في اللون. أما اذا ا كانت الالوان مختلفة فأنها ليست الطريقة المطلوبة في الحصول على نتائج دقيقة .

د- طـريقـــة المـوازنــــــة (Balancing method) :

تستند هذه الطريقة الى تطبيق قانون بير - لامبرت كأساس علمي لها ولذلك فهي من أكثر الطرق اللونية فائدة . وتعتبر الاساس لاستعمال جميع اجهزة قياس اللون كجهاز قياس اللون لدوباسك (Duboscg Colorimeter)الموضح في الشكل (28) . حيث تتم المقارنة في انوبتين. ينظم ارتفاع المحلول في انوبتين. ينظم ارتفاع المحلول في احداهما للدرجة التي يزال فيها الاختلاف بين لوني المحلول القياسي والمحلول المجهول بتساوي شدة اللونين نتيجة لموازنة المحاليل عبر التبديل المناسب لسمك واحدة من طبقات المحلول - ارتفاع المحلول - . مع محاليل تحتوي مواد ملونة وتخضع لقانون بير - لامبرت وبتساوي شدة لوني المحلول القياس والمحلول المجهول فـــأن :

$$C_2 \, l_2 = C_1 \, l_1$$

$$\frac{C_1 \, l_1}{l_2} = C_2$$

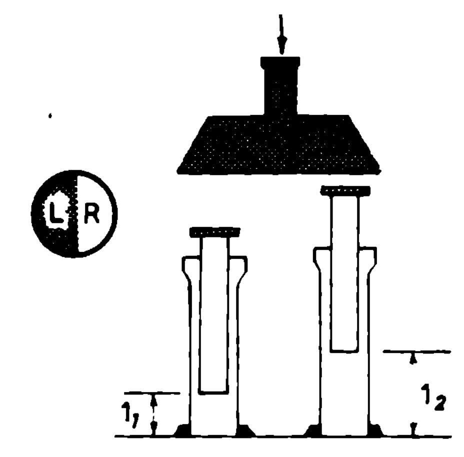
حيث : C_1 = تركيز المحلول القياس

C_2 = تركيز المحلول المجهول

l_1 = ارتفاع عمود المحلول القياس .
l_2 = ارتفاع عمود المحلول المجهول .

هـ - طريقة استعمال جهاز قياس اللون (Photometer)

واستعمال جهاز قياس الطيف(Spectrophotometer)في هذه الطريقة تستبدل العين البشرية بخلية ضوئية تستعمل لقياس امتصاص الضوء مباشرة وليس بمقارنة لون المادة . وتحتوي هذه الاجهزة اساسا على مصدر ضوئي ومرشح لاختيار الاطوال الموجية الملائمة .



الشكل (28) جهاز قياس اللون لدوباسك

اسئلة وتمارين

1 – ما أسس التحليل اللوني ؟ وما هي أهم حقول تطبيقاته ؟

2 – بماذا يتميز استعمال طريقة التحليل اللوني في تعيين كمية مادة يمكن تعينها بالتحليل الوزني أو التحليل الحجمي ؟

3 – ماذا يقصد بالمحاليل القياس في التحليل اللوني ؟

4 – اذكر نص قانون بير–لامبرت وشروط تطبيقه وادعم تفسيرك بالامثلة اللازمة لذلك ؟

5 – في أي الحالات يمكن أن تؤثر الأيونات الغريبة التي يحتويها المحلول على اللون ؟

6 – ثبت الشروط اللازم مراعاتها عند مقارنة الألوان بواسطة التحليل اللوني المرئي ؟

7 – ما هي الاسس التي تستند اليها طريقة التسلسل القياسي في التحليل اللوني ؟

8 – ما الأسس التي يثبت عليها طريقة التحليل اللوني بالتخفيف ؟ اشتق العلاقة الرياضية لحساب تركيز المادة المجهولة .

9 – ما الأساس العلمي لطريقة الموازنة في التحليل اللوني ؟ متى يمكن تطبيق هذه الطريقة ؟ هل هناك مايشذ عن استعمالها ؟ وما هي الحالات غير الملائمة لاستعمالها ؟

10 – ما تركيز عنصر في محلول مجهول . اذا تطلب تحليله اللوني تخفيف حجمه من (20) الى (24) مل ليعطي لوناً مشابهاً مع محلول قياس مخفف يحتوي على (0.005 غم / لتر) من نفس العنصر .

(الجواب 0.006 غم / لتر تقريباً)

11 – محلولين تمت مقارنتهما في مقياس لوني . فأذا كان تركيز الاول (0.02) ملغم / مل وارتفاع المحلول في انبوبة المقياس (عمق طبقة المحلول) ملم . فما هو ارتفاع المحلول الثاني في انبوبة المقياس اذا كان يحتوي على (0.005) ملغم / مل .

(الجواب 13.3 ملم) .

12 – يوصف طيف الاشعاع الكهرومغناطيسي بأنه طيف مستمر . ثبت مناطق طول الموجة الأقل والأكثر قبل الضوء المرئي ؟

13 – اعط الأسباب التي تمنع بعض المواد من الخضوع لقانون بير–لامبرت واعط أمثلة لذلك ؟

14 – هل طريقة التحليل اللوني دقيقة عندما يوجد هناك أكثر من لون مادة واحـدة ؟

15 – جد النسبة المئوية للحديد في نموذج . اذا علمت مايلي : –
أذيـــت (5) غم من النموذج للحصول على محلول حجمه (250) مل . ثم خففت (50) مل منها الى لتر واحد . عين أيون الحديديك (Fe^{3+}) في هـذا المحلول لونياً بطريقة الموازنة مع محلول قياسي تركيز أيون الحديديك فيه (0·01) ملغم / لتر . وبتساوي شدة لون المحلول القياسي والمجهول وجد أن ارتفاع المحلول القياسي في مقياس التحليل يبلغ (30) ملم في حين أن ارتفاع المحلول المجهـول (40) ملم .

(الجواب 0·75 ٪)

16 – ما المقصود بالطيف الخطي والطيف المستمر؟ ومتى ينتج الاشعاع من الذرة المثارة ؟

17 – كيف تفسر الألوان وفقاً للتعريف التقليدي ووفقاً للنظرية الكمية لبلانـك ؟

18 – لماذا تكون طاقة الضوء ذو التردد العالي ذات فعالية عالية ؟ برهن تفسيرك رياضياً .

19 – عرف الاشعاع وفسر طبيعته وفقاً للنظرية الحديثة وعدد بعضاً من مجالات استخدام خصائصه في التحليل الكيميائي .

20 – لماذا يكثر استعمال التحليل اللوني في المختبرات السريرية وما مميزاته عن التحاليل التقليدية الاخـرى ؟

21 – عن أي من خصائص الضوء تعبر مايلـي : –
أ– تردد موجته   ب– طـول موجته
جـ– سعة موجته   د– العـدد الموجي

22 – ماالمضار التي يسببها التعرض لأشعة كاما والأشعة السينية وكيف يمكن ملافاة ذلك ؟

23 – ماهي الوان الضوء المرئي وما نوع الطيف الناتج عن تحلله والمدى الذي تتـراوح بينه اطوال موجاته ؟

24 – مـا اللون المتمم وما سبب تكوينه ؟ اذكر أربعاً من الألوان ومتمماتها واطــوال مـوجـاتها .

25 – ارسم منحنياً بيانياً يوضح التغييرات التي سيعاني منها الضوء المرئي خلال مروره في محلول وظهر أن للمحلول لوناً معيناً .

المصادر
Refrences

1 - Alexevev, V.
Quantitative Analysis
Foreig languages Publishing house, Moscow 1968.

2- Alexevskii, E, N., Holtz, R.K., and Musaki, A.P.
Quantitative Analysis 6th Edition.
(GNTI) Leningrad 1957.

3- Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., Meehan, E., J., and Stanley Bruehenstein,
Quantitative Chemical Analysis 4th Edition, Macmillan, Newyork
1969.

4- Skoog, D. A., and west, A. M.,
Fundamentals of Analytical Chemistry, 2nd Edition Holt, Reinghart and Ninston, Lendon, 1974.

5- Esmarch S. Gilreath
Elementary Quantitative Chemistry
W. H. Freeman and copany, Sanfrancisco, 1969.

6- Clyde R. Dillard and David E. Goldberg
Chemistry. Reactions, Structure and Properties Collier Macmillan
International Editions, New york, 1971.

7- H.N. Wilson
An Approach to Chemical Analysis
Pergamon Press. Oxford, London, New york, 1966.

8- Leslie W. Lee.
Elementary principles of laborafory instruments.
The C. V. Mosby Company, Saint Louis 1978.

9- G. F. Lewis FRIC
An introduction to analytical chemistry.
BDH Chemicals Ltd, Great Britain 1973.

10- Susan T. Remson, Philip G. Achermann Calculations for the Me the
Medical Laboratory.
Little, Brown and company Boston, 1977.

11 - J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery and J. Mendham.
Vogels
Textbook of Quantitive Inorganic Analysis Longman L9ndon and
New york, 1978.

النشاط الاشعاعي والعناصر المشعة

Radioactivcty and Radioelements

أثبتت نظرية رذرفورد والتجارب والاكتشافات التي سبقتها بأن ذرات العناصر. وكما اشير اليه سابقاً . تتكون من الدقائق الاساسية التالية :

أ) نواة (Nucleus) ثقيلة تتكرز فيها معظم كتلة الذرة وتشغل حجما صغيراً جداً نصف قطرها 10^{-12} 10^{-13} سم قياسا لحجم الذرة التي يبلغ نصف قطرها (10^{-8} سم) وتحتوي :

1 - دقائق موجبة الشحنة . كتلة كل منها (1.6726×10^{-24} غم) . تسمى البروتونات (P) ويمثل مجموعها العدد الذري (Z) للعنصر. يميزه عن العناصر الاخرى .

2 - دقائق متعادلة الشحنة . كتلة كل منها (1.6748×10^{-24} غم) . فهي وهذه الحال تكاد تساوي البروتون في كتلته . وتسمى النيوترونات (n)

ب) تحيط بالنواة دقائق سالبة الشحنة في حالة حركة مستمرة حول النواة . تتساوى فيها طاقتها الحركية مع قوة جذب النواة لها . وتكون في حركتها السريعة حول النواة هذه مايشبه الغيمة التي تقل كثافتها كلما ابتعدت عن النواة . كما يتساوى عدد الشحنات السالبة هذه مع عدد الشحنات الموجبة التي تحملها النواة ولذلك فأن الذرة متعادلة كهربائيا . وتعرف الدقائق السالبة هذه بالالكترونات (e) التي لها كتلة متناهية في الصغر قدرها (9.1083×10^{-28} غم) أو مايساوي 1 = 1860 من كتلة البروتون .

ومع أن صورة البناء الذري تكاملت باكتشاف الدقائق الاساسية للذرة التي مرذكرها . وقيام العالم الدانماركي نلسن بور (Nielson Bohr) بوضع أسس البناء الهندسي للذرة وحركة الالكترونات في مدارات اساسية حول نواة الذرة . فأن البحوث

والدراسات اللاحقة للعلماء الفيزيائين أثبتت بأن من الخطأ التصور بأن البروتونات والنيوترونات والالكترونات هي الدقائق الاساسية الوحيدة التي تتكون منها الذرات . بعد ان تم في السنوات الاخيرة اكتشاف عدداً تجاوز المئة من الاصناف النووية (Nuclear Species) وصفت بأنها من الدقائق المكونة للذرة . منها :

أ) النيوترينو (v^-) Neutrino الذي امكن الحصول عليه من تحول النيوترون الى بروتون والكترون .

$${}_{0}^{1}n \rightarrow {}_{1}^{1}p + {}_{-1}^{0}e + {}_{0}^{0}\bar{\nu} + E$$

ب) ضديد النيوترينو (Antineutrino (${}_{0}^{0}\nu^{-}$ الناتج من تحول البروتون الى نيوترون

$${}_{1}^{1}p \rightarrow {}_{0}^{1}n + {}_{+1}^{0}e + {}_{0}^{0}\nu^{-} + E$$

جـ) ومنها البوزترون(${}_{+1}^{0}e$) Positron وهو الكترون موجب الشحنة يندثر عند اتحاده مع الالكترون مكونا فوتونا ومحرراً لطاقة قدرها ($2mc^2$) . وللبوزترونات اعمار قصيرة جدا تعتمد على الوسط الذي يحتويها .

وهناك الفوتونات وهي اشعة كهرومغناطيسية تسلك احيانا سلوك الدقائق وتحسب طاقتها بموجب معادلة بلانك .

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

د) اضافة الى ميزونات باي(π - mesons) السالبة والموجبة والمتعادلة التي تفسر القوى النووية التي تعمل على شد النويات لبعضها وفقا لنظرية العالم الياباني يوكادا . وفي العديد من الحالات ومنعاً للالتباس تعرف الاصناف النووية بالنويدات (Nuclides) التي تتميز عن بعضها بما تحتويه نواها من بروتونات ونيوترونات واشكال الانحلال وطاقته . وتسمى بروتونات ونيوترونات النواة عادة بالنويات (Nucleons) ويمثل مجموعهما في نواة النوية عددها الكتلي(A) في حين يمثل عدد بروتونات نواتها عددها الذري (Z) المميز لها . وتعرف ذرات العنصر الواحد الذي تختلف فيه اعداد النيوترونات في نواها بالنظائر (Isotopes) وقد تعرف النظائر بتعريف عام يكونها نويدات العنصر ذات العدد الذري الثابت والعدد الكتلي المتغير . ومن هنا فأن اختلاف عدد النيوترونات في نوى العنصر الواحد هو السبب في تعدد نظائره باعتبار أن تغيرها يسبب تغير العدد الكتلي مع ثبات العدد الذري (مجموع البروتونات) .

أن ابسط نواة في الجدول الدوري هي نواة ذرة الهيدروجين الخفيف التي تتكون من بروتون واحد فقط . أما جميع نوى ذرات العناصر الاخرى فتتكون من بروتونات ونيوترونات فنواة الهيدروجين الثقيل (Deuterium) . مثلا . تتكون من بروتون واحد ونيوترون واحد اما الهيدروجين المشع (Tritium) فتتكون نواته من بروتون واحدونيوترونين. وكلما زاد عدد بروتونات النواة ازداد ثقل العناصر المتكونة وصولاً الى اليورانيوم . وتلعب قوة التنافر الشديدة بين البروتونات دوراً اساسيا في الحيلولة

دون الاستمرار الى مالانهاية في تكوين عناصر جديدة . لأن ابعاد البروتونات عن بعضها وجعل النواة مستقرة بخفض طاقة التنافر تتطلب اضافة نيوترونات لابعاد البروتونات عن بعضها ويبدأ عدد النيوترونات يساوي عدد البروتونات تقريبا وكلما زاد العدد الذري للعناصر كلما زادت نسبة عدد النيوترونات الى عدد البروتونات حتى تصل الى اكثر من مرة ونصف ولهذا تصبح النواة غير مستقرة تدريجيا بسبب التنافر الكهربائي اضافة لأنخفاض الطاقة الرابطة للنواة (وهي الطاقة اللازمة لتفريق نويات النواة عن بعضها أو بالعكس وتعادل قيمتها الطاقة الناتجة من اختلاف كتلة النواة المحسوبة ومكوناتها تطبيقا لمعادلة اينشتاين التي سبق الاشارة لها) التي تبلغ حدها الاعلى في نواتي الحديد والنيكل (تعادل 8.8 م أف كمتوسط للنوية) وينخفض مقدارها بزيادة أوقلة العدد الكتلي على جانبي هذين العنصرين . وفي الوقت الذي تساهم فيه ازواج البروتونات مع النيوترونات في زيادة الطاقة الرابطة اكثر من مساهمة ازواج النويات المتشابهة . يتساوى عدد البروتونات والنيوترونات في العناصر المستقرة التي يقل فيها العدد الذري عن (20) . في حين يساهم الفيض النيوتروني في التأثير السلبي على الطاقات الرابطة .

وتمثل النوى زوجية البروتونات وزوجية النيوترونات اكثر النوى استقراراً على عكس النوى فردية البروتونات وفردية النيوترونات التي هي أقل استقرارا . أما النوى فردية البروتونات وزوجية النيوترونات فمتوسطة الاستقرار .

ولأن جميع ذرات العناصر في تفاعلاتها واتحاداتها وسلوكها الكيميائي تميل الى أن تكون مستقرة في اوطأ مستوى طاقة لها . عن طريق فقدانها لهذه الطاقة على شكل اشعاع ناتج عن انتقال الكترون ذرة العنصر من مستوى طاقة أعلى الى مستوى طاقة أوطأ – في التفاعلات الكيميائية الاعتيادية – أوكان التغير نوويا للتخلص من الطاقة الاضافية للنواة وعدم استقرارها بمحاولة تقليل كتلة النواة وفقا لقوانين حفظ المادة بصورها المختلفة في الطبيعة لغرض الحصول على طاقة عن طريق اعادة ترتيب النواة . وهكذا فأن معظم فعاليات الذرة ونواتها تكون مصحوبة باشعاعات مختلفة مصحوبة بتغير هائل في الطاقة بالرغم من أن التغير في الكتلة خلال التفاعل النووي قد يبدو ضئيلا فأن الطاقة الناتجة من التفاعل النووي التي تظهر على شكل طاقة حركية للدقائق المنبعثة من نواة النويدة أو بشكل طاقة اشعاعية هائلة تقاس بملايين الالكترون – فولت سواء كان بالانشطار النووي (Nuclear fission) أو الاندماج النووي (Nuclear fusion) قياسا لما ينتج أو يستهلك في التفاعلات الكيميائية الاعتيادية ويقاس بالالكترون – فولت (الالكترون – فولت وحدة من وحدات الطاقة متعادل طاقة الكترون يعمل بجهد مقداره فولت واحد) .

ومن خلال السرد الذي مر فان الاشعاع نوعين :-

اولا : - الاشعاع المتمثل بجزء الطيف الكهرومغناطيسي غير المرئي . الذي يضم الاشعة فوق البنفسجية والاشعة السينية واشعة كاما . ويقل الطول الموجي لجميعها عن 4000) انكستروم . وبحكم اختلاف اطوالها الموجية المؤدي لاختلاف ترددها وبالتالي طاقتها فأن لكل منها تأثيراتها وتفاعلاتها الخاصة بالرغم من خواصها الجوهرية الواحدة .
وهكذا فان شدة نفاذها خلال وسط معين تكون بالترتيب التالي :
اشعة كاما > الاشعة السينية > الاشعة فوق البنفسجية .
ومن بين أهم ماينطوي عليه هذا الاشعاع يهمنا مايلي : -

اشعة كاما (γ - Rays)

هي اشعاعات كهرومغناطيسية . يمكن ان تنتج من انتقال الذرة المثارة من مستوى طاقة اثارتها Exitation Energy Level الى مستوى طاقة سكونها أواستقرارها (Ground State Level) وطاقات اشعة كاما من أي نظير اما أن تكون متساوية أومجموعة مميزة . وفي حالات قليلة تنطلق ابسط انواع اشعة (γ) (غير المصاحبة لأشعة الفا أوبيتا) من النواة المثارة صناعيا كتفاعل ($^{86}_{38}Sr$) مع سيل من النيوترونات منتجا ($^{87}_{38}Sr$) تكون فيه النواة الناتجة نواة مثارة وهي مصدر لأنبعاث اشعة (γ) تهبط منه ($\frac{1}{2}$) النوى المثارة الى حالة الاستقرار خلال (2.7) ساعة

$$^{87}_{38}Sr \text{ مثارة } \longrightarrow {}^{87}_{38}Sr \text{ مستقرة } + \gamma$$

وفي الحالات الاعتيادية . يكون انطلاق اشعاعات الفا وبيتا مصحوبا باشعاعات كاما . وفي هذه الحالات ينتج عن الانحلال نواة وليدة (daughter nucleus) مثارة تعود آنيا الى حالة الاستقرار مطلقة واحدا أوأكثر من الفوتونات العالية الطاقة . وفي بعض الاحيان . قد تتفاعل اشعة كاما المنبعثة من النواة مع احد الكترونات الاوربتال مزودة اياه بطاقة حركية تسبب انفلاته . وتعرف هذه الالكترونات باسم الالكترونات الداخلية المتحولة Internal Conversion Electron تكون طاقتها مساوية لطاقة اشعة كاما مطروحا منها الطاقة اللازمة لأنطلاق الالكترون من الذرة . وفي التحول الداخلي هذا . يكون الالكترون المنطلق واحدا من الالكترونات الداخلية التي يتسبب انطلاقه منها فراغا في الاوربتال الداخلي مسببا سقوط الكترون خارجي في الفراغ الناتج مؤديا لأنبعاث فوتون مميز لخط العنصر في الطيف . وفي جميع الحالات تكون طاقات مثل

هذه الفوتونات مميزة للنواة الوليدة وليست للنواة الأم بما يشير الى ان اشعة كاما قد انبعثت بعد الانحلال وليس قبله .

تتصف فوتونات اشعة كاما بأنها عالية الطاقة ذات قابلية نفاذ أعلى من اشعاعات الفا وبيتا . اذ باستطاعتها اختراق حجر الكونكريت بسمك عدة انجات. وتتميز الفلزات ذات الاعداد الذرية العالية بفاعليتها في امتصاص أشعة كاما . فقطعة الرصاص التي سمكها انجين مكافئة في قابلية ايقاف نفوذها في قدم من الحديد .

واعتمادا على طاقة فوتونات أشعة كاما فأن اصطدامها مع المواد يتسبب في :

أ – اثارة الكترونات الغلافات الداخلية (L,K) الى الغلافات ذات الطاقة الاعلى . وعندها تفقد هذه الالكترونات طاقة اثارتها فأنها تظهر كأشعة سينية (X rays).

ب – التأثير الكهروضوئي (Photoelectric Effect) بمنح طاقتها للالكترون في أوربتالة . يصرف جزء منها لأزاحة الالكترون من الذرة . ويستخدم الجزء الاخر كطاقة حركية للالكترون المنطلق .

ج – تأثير كومبتون (Compton Effect) اذا كانت طاقة اشعاع كاما الساقط أعلى مما يحتاج اليه لانجاز التأثير الكهروضوئي . حيث تصرف جزء من طاقة الاشعاع الساقط على اضعف الكترونات الذرة ارتباطا (يسمى الكترون كومبتون) وتظهر الطاقة المتبقية على شكل اشعاعات كاما المتشتة (Scattered gamma rays) ذات طاقة اوطىء من الاشعة الاصل . وحيثما يحدث تأثير كومبتون . يحدث التأثير الكهروضوئي نظرا لان الاخير بحاجة لطاقة أقل .

د – تتحول ذاتيا الى الكترون سالب والكترون موجب (بوزترون) طاقة كل منهما (0.51) م أف نتيجة اصطدامها بالمجال النووي . طاقتها العالية (1.02) م أف التي تسمح بمرورها . وبهذا تغيرت الطاقة الى كتلة .

ومن التأثير الكهروضوئي والكترون كومبتون والالكترون المتكون من انتاج زوج الالكترونات السالبة والموجبة . يتبين بأن اشعة كاما أشعة عالية الطاقة تؤين الاجسام التي تمر خلالها . وبما أن أشعة كاما المنبعثة من النويدات المنحلة لاتتسبب في تغيير العدد الذري ولا العدد الكتلي لهذه النويدات لذلك فأنها تهمل عند كتابة التفاعلات النووية .

2 - الاشعة السينية (X - Rays)

تتكون الاشعة السينية من اصطدام الاشعة المهبطية (Cathod rays) بفلز ذو

درجة انصهار عالية وعدد ذري عالي ليزيد في كفاءة انتاج الاشعة السينية كالتنكستن أو الذهب أو البلاتين المغمور داخل المصعد المكون من اسطوانة من النحاس والموضوع مع المهبط في وعاء زجاجي سميك مفرغ من الهواء. وتستعمل الاشعة السينية لاغراض الطب في التشخيص والعلاج. وتزود الاجهزة الشعاعية التي تنتج الاشعة السينية بما يسمى مسددات الحزمة الشعاعية (Collimotors) تقوم بتحديد مساحة مقطع الحزمة الشعاعية في نقطة معينة اضافة للشكل الهندسي للمقطع بالابعاد المطلوبة على مسافة معينة من المصدر الشعاعي. والحصول على صورة شعاعية جيدة يتطلب ان تكون الحزمة الشعاعية المستعملة في الفحص متجانسة ذات نهايات حادة. والحزمة الشعاعية المثالية تلك التي تصدر من هدف ذو مساحة سطحية صغيرة تقرب من النقطة. وللاشعة السينية اعتمادا على طاقة وتصادم الالكترون مع الفلز اطوال موجية غير متجانسة الا أنه يغلب عليها طول موجة مميزة للفلز المعني. وقد اثبتت دراسات موسلي بأن اطوال موجات الاشعة السينية تقل بزيادة الوزن الذري للعنصر. كما استطاع التقدم العلمي والتقني الحديث من الحصول على اشعة سينية بطول موجي أقل من الطول الموجي لاشعة كاما عن طريق استعمال المعجلات الخطية والدائرية.

يستند في استعمال الاشعة السينية في الفحص والتشخيص على كونها اشعاعات كهرومغناطيسية لها خاصية النفاذ في الاجسام التي تعترضها. وعند نفاذها في الجسم البشري تتشتت أو تمتص داخلة ومايخرج منها خارجة نسبة ضئيلة. وأن مرور الاشعة خلال الجسم الذي تتباين مكوناته من انسجة وعظام مختلفة تتسبب في خروج الحزمة الشعاعية وهي غير متجانسة لمرورها في وسط غير متجانس في الكثافة مما يؤدي لاختلاف تأثيرها على اللوح الفوتوغرافي أو الشاشة فتظهر الاجزاء المطلوبة للفحص على اللوح أو الشاشة وفقا لشدة الاشعة النافذة.

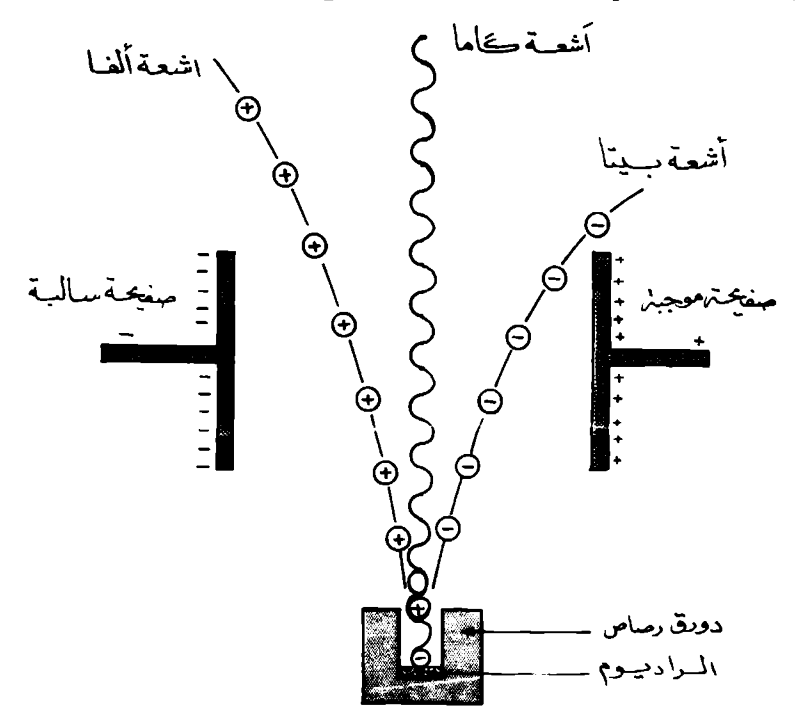
تختلف حساسية جسم الانسان من الضرر الناتج من التعرض للاشعاع كما وتتغير من شخص لاخر. ومن هنا وضعت معايير لما يمكن أن يتحمله الجسم أو يتأثر بالاشعاع. واستعملت لهذا الغرض وحدات عديدة لجرعة الاشعاع منها الوحدة المسماة رونتكن وهي كمية الاشعة السينية أو اشعة كاما التي تنتج شحنة كهروستاتيكية واحدة (موجبة أوسالبة) في (1 سم^3) من الهواء بدرجة الصفر وضغط جوي واحد. وحيث ان هذه الوحدة تأخذ بنظر الاعتبار تأثير التأين الذي تحدثه الاشعة السينية. فقد استعملت جرعة الامتصاص المسماة راد (Rad). كي تستعمل للاوساط الماصة ولجميع مصادر الاشعاع وهي تعادل (100) ارك في الغرام الواحد من الوسط الماص لاي نوع من الاشعاع. وتقابل وحدة الجرعة ريم (Ream) المعروفة باسم مكافىء رونتكن البشري

(Rentgen Equivalent man) نفس التأثير الناتج من امتصاص راد (Rad) واحد للاشعة السينية.

وتختلف الجرعة المسموح بتعرض اجزاء جسم العاملين لها. باختلاف مصادر الاشعاع بالنظر لاختلاف تأثير الاشعاع على اعضاء وأنسجة وخلايا الجسم المختلفة. ولايشكل استعمال الساعات المتألقة اضررا على حامليها لانها لاتولد الا ريما واحدا كل سنة. (25) كما لايخشى من التعرض للاشعة الكونية لانها لاتنتج غير ريم واحد كل اربع سنوات. ولكن لايسمح للاعمار التي تقل عن (18) سنة بالتعامل مع مصادر الاشعاع.

ثانيا: - مايعرف مجازا بالاشعاع ويمثل الاشعة المنبعثة أو المنطلقة من انحلال العناصر المشعة نتيجة للتغيرات المختلفة التي تحدث ضمن النواة (تفاعلات نووية). ولهذه الدقائق طاقة عالية كافية للتفاعل مع المادة بعدة طرق مختلفة مسببة تأينها.

تنقسم الاشعاعات المنبعثة من العناصر المشعة طبيعيا عند تعرضها الى مجال مغناطيسي أوكهربائي. كما في الشكل (29) الى ثلاثة انواع.



الشكل (29) إنحراف الاشعاعات المنبعثة من مصدر مشع بفعل المجال المغناطيسي او الكهربائي

أ – اشعــاعـــات الفـــا (α - Rays)

هي سيل من الدقائق الموجبة الشحنة تحتوي الواحدة منها بروتونين ونيوترونين فقط ولهذا فهي شبيهة بنواة ذرة الهيليوم . تتحول دقيقة الفا لذرة الهيليوم الاعتيادية اذا ما اكتسبت الـكترونين . ان دقائق الفا سهلة الامتصاص من قبل المادة . وبسبب ثقلها فستطاعه صفيحة رقيقة من الالمنيوم سمكها (0.002 سم) ايقاف نفاذها . كما أنها لاتنفذ في الهواء الالمسافة (4 سم) . وباستطاعة دقائق الفا حينما تنفذ في المواد اثارة الـكترون اوربتالي نتيجة انتقاله الى مستوى طاقة أعلى . يعود بعدها الى حالة استقراره وتتحرر طاقة اثارته كأشعة سينية او فوق بنفسجية او اشعاع مرئي ولهذا تتناقص الطاقـــة الحركية لاشعة الفا وبالتالي تتباطأ . وان اصطدمت دقيقة الفا بالـكترون ضعيف الارتباط بذرته . فانها تقوم بازاحته وينتج عن ذلك تكوين أيون سالب (الالـكترون المزاح) وايون موجب (أيون الذرة الاصل) . ويتسبب تباطؤ دقائق الفا عند مرورها في الوسط المعني في زيادة تأينه حتى يصل الى نهاية عظمى عند مسافة معينة .

تنطلق اشعة الفا اساسا من انحلال نويدات العناصر المشعة التي يزيد عددها الذري على (82) فتسبب انخفاض العدد الذري للنويدة المشعة بوحدتين وعددها الـكتلي باربع وحدات كما يتضح من اشعاعات اليورانيوم .

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{234}_{90}Th + E$$

وبملاحظة التفاعل النووي واجراء الحسابات المطلوبة . يظهر ان مجموع كتل الفا والثوريوم أقل بمقدار (0.0046) وكذ (amu) من كتلة اليورانيوم – 238 . ان هذا الفقدان في الـكتلة تسبب وفقا لنظرية اينشتاين في انطلاق طاقة حركية لنواتج التفاعل بشكل (98) طاقة حركية لأشعة الفا

ب – اشعـــــة بيتـــا (β – Rays)

هي سيل من الدقائق السالبة الشحنة التي لها جميع صفات الالـكترونـات فهي :

1 - تنبعث بسرع عالية وتنتقل بخطوط مستقيمة .

2 - تولد طاقة حركية وتسبب تألق جدران الانابيب الزجاجية . وتسخن الصفائـــح المعدنية عند اصطدامها بها .

3 تبعث عند اصطدامها بسطح حاجز فلزي لأشعة سينية .

4 تنحرف بتأثير كل من المجال المغناطيسي والـكهربائي نحو القطب الموجب فهي

دقائق الشحنة ذات كتلة صغيرة جدا كما ان نسبة $\frac{e}{m}$ ثابتة لها .

وقابلية نفوذها اعلى بكثير من دقائق الفا مما يتطلب صفيحة من الالمنيوم لايقل سمكها عن (1سم) للتأكد من ايقاف مخاطرها . وتتسبب في اثارة الكترون اوربتال ذرة عند تصادمها معه بنقله الى مستوى طاقة اعلى . على ان مسارها خلال المواد غير مستقيم كما هو الحال مع اشعة الفا . وأنما متعرج (Zigzag) لان كتلتها مساوية لكتلة الالكترون مما يؤدي لانحراف مسارها بعد كل تصادم لها مع الكترونات ذرات المادة التي تمر منها .

تعاني النويدات المشعة التي تكون نسبة النيوترونات فيها الى البروتونات عالية زيادة عما تتطلبه ضرورة استقرارها انحلالاً يتحول نتيجته احد نيوترونات نواة النويدة المشعة الى بروتون مصحوبا بأشعة بيتا . ويؤدي انبعاث اشعة بيتا من النويدة المشعة لازدياد عددها الذري بوحدة واحدة مع ثبات عددها الكتلي .

$$^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e + E$$

$$^{20}_{9}F \rightarrow ^{20}_{10}Ne + ^{0}_{-1}e + E$$

$$^{234}_{90}Th \rightarrow ^{234}_{91}Pa + ^{0}_{-1}e + E$$

والانحلال بأشعة بيتا كما هو الحال في اي تفاعل نووي ذاتي تصاحبه خسارة في الكتلة ذات علاقة بالطاقة الحركية لدقائق بيتا . وبما ان كتل نوى النواتج والعناصر التي جاءت منها ثابتة . لهذا فأن التغير في الكتلة يجب ان يكون ثابتا . ولذلك فالمتوقع ان تكون لجميع دقائق بيتا المنبعثة من مجموعة النويدات المشعة المتشابهة نفس الطاقة وهو مالم يصدق عمليا اذ وجد بأن طاقة بيتا مساوية ل $\left(\frac{1}{3}\right)$ طاقتها المحسوبة مما عزز اقتراح بولي (L. Paulling) بأن اي انحلال بأشعاعات بيتا يجب ان يكون مصحوبا بانبعاث دقيقة النيوترينو (ν) المتعادلة الشحنة والمتناهية في صغر كتلتها البالغة $\left(\frac{1}{20}\right)$ من كتلة الالكترون .

جـ- أشعة كاما (γ - Rays)

وهي اشعاعات كهرومغناطيسية سبق وان تم الحديث عنها تفصيلاً في مجال سابق . واضافة الى الاشعاعات الرئيسية الثلاثة التي يتم بموجبها انحلال النويدات المشعة

فهناك اشعاعات اخرى يتطلب أن يشار اليها باعتبارها من بين الانحلالات المهمة التي تستخدم وصولاً للنويدة المستقرة وذلك عندما تكون نسبة البروتونات الى النيوترونات عالية حيث تميل النويدة الى التغيير بحيث تحاول أن يتحول البروتون الى نيوترون أو بحجز الألكترون وكما يلي وهو انحلال معاكس بأشعة بيتا ولايظهر عادة الا في حالات النظائر الصناعية .

1 - الانحلال بالبوزترون (Positron Emission) :

يدعى البوزترون أحياناً بالالكترون الموجب ($^{0}_{+1}e$) له نفس كتلة الألكترون وشحنته رغم أنها موجبة ومعاكسة لشحنة الألكترون . وللبوزترون عمر قصير جداً . ووجدت جوليت وف-كوري أن البوزترون ينبعث من ($^{30}_{15}P$) الذي حضراه من قصف الألمنيوم بأشعة ألفا . ويكون النيوترينو جزء من التفاعل لأن جميع البوزترونات الناتجة من نوع معين من النواة ليست لها نفس الطاقات :

$$^{30}_{15}P \rightarrow {}^{0}_{+1}e + {}^{30}_{14}Si + \nu + E$$

$$^{31}_{16}S \rightarrow {}^{0}_{+1}e + {}^{31}_{15}P + \nu + E$$

2 الانحلال بحجز الألكترونات (Orbital electron Capture)

والاحتمال الثاني لتغير نسبة البروتونات الى النيوترونات في نواة النويدة . أن نوى معينة منها تقوم بحجز أحد الكترونات الاوربتال الداخلي (K) بما يترك فراغاً في الاوربتالات الداخلية يشغله أحد الألكترونات من مستويات طاقة أعلى .

$$^{82}_{37}Rb + {}_{-1}e \rightarrow {}^{82}_{36}Kr$$

ومن المصادر الاخرى للاشعاعات والطاقة . تلك الناتجة من :

1 - الانشطار النووي (Nuclear fission) :

وبموجبه يتم شطر نويدات ($^{235}_{92}U$) و ($^{239}_{94}Pu$) في التفاعلات النووية نتيجة لامتصاصها لنيوترون حراري (Thermal neutron) لتشطرها الى جزئين كبيرين متقاربين اضافة لتكوين نيوترونين وانطلاق أشعة كاما .

$$^{235}_{92}U + {}^{1}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow {}^{104}_{54}Xe + {}^{94}_{38}Sr + 2{}^{1}n + \gamma$$

2 - الانـــدمـــاج النـــووي (Nuclear fusion) :

وفيه تتحد نوى العناصر الخفيفة مكونة نواة ثقيلة كاتحاد نواتين للهيدروجين الثقيـل لتكوين نواة الهليـوم وانطلاق نيوترون واحـد .

$${}_{1}^{2}H + {}_{1}^{2}H \rightarrow {}_{2}^{4}He + {}^{1}n$$

وقد سميت الاشعاعات من النوع الاول والثاني ومن غيرهما بالاشعاعات المؤينـة لقابليتهـا بتأيين الوسط الذي تمر فيه وهي عملية تبادل الطاقة أو امتصاصها من قـبل الوسط . ذلك أن عملية التأين تعني الاخلال بالموازنة المتعادلة بين الشحنات الموجبة في النواة والشحنات السالبة التي تغلفها . ولغرض تأين الوسط فان الذرة بحاجة الى امتصاص طاقة مساوية على الأقل لطاقة ارتباط الألكترون في اوربتال معين . فان توفر هذا الشرط تمت عملية التأين وأصبحت الذرة موجبة الشحنة . وان فقدت أكثر من الكترونـين أصبحت موجبة الشحنة بمقدار الشحنات التي فقدتها .

ان كمية الأيونات الناتجة في الوسط المعين تعتمد على :

1 - نوعية الأشعاع . فالمعروف أن قابلية أشعة الفا على التأين أكثر من دقائق بيـتـا والنيـوتـرونـات ثـم الأشعـة السينيـة وأشعـة كـامـا . بـاعتبارهـا تـحمـل شحنتين كهربائيتين .

2 - الطاقة الحركية لدقائق الاشعاع وسرعتها . حيث تزداد كمية الأيونات النـاتجـة عكسياً مع سرعة الدقائق المؤينة وبمعنى آخر ان عملية التأين تزداد عندما تكـون حركة الدقائق بطيئة .

ان دقائق ألفا المشحونة البطيئة الحركة تقوم باحداث (20000 - 40000) زوج من الأيونات خلال سنتمتر واحد في مسارها بينما تقوم دقائق بيتا باحداث (20 - 40) زوج من الأيونات خلال نفس المسافة أما النيوترونات والموجات الكهرومغناطيسية فتقوم بعملية التأين بطريقة غير مباشرة اذ تتحرر احدى الدقائق المشحونة بتفاعل هذه الاشعاعات مع المواد ومن ثم تقوم هذه بتوليد الأيونات خلال مسارها .

- النشاط الاشعاعي الطبيعي (Natural Radioactivity)

اكتشف هنري بيكرل (Henri Becquerel) خاصية النشاط الاشعاعي الطبيعي نتيجة لشذوذ بعض الملاحظات التي واجهت دراسته لصفة فلورة املاح اليورانيوم Fluorescence of Uranium Salts حيث تصور أن باستطاعته فيما

لو عرض هذه الاملاح لنور الشمس الحصول على اشعاعات عالية الطاقة شبيهة بالأشعة السينية. غير أن طي بيكرل لمجموعة من الالواح الفوتوغرافية بورق اسود غلفه بطبقة رقيقة من كبريتات يورانيل البوتاسيوم $K_2UO_2(SO_4)_2$ وتعريضها لضوء الشمس اظهر اسوداد وتلف الالواح الفوتوغرافية. غير أنه سرعان ما اكتشف بان تعريض الواح التصوير- المغلفة كالسابق- في أيام غائمة فيها القليل من ضوء الشمس يعطي نفس نتائج تعريضها في أيام الصحو لضوء الشمس الساطع ولنفس المدة. وقد اظهرت تجارب لاحقة بان الدقائق الفوتوغرافية تكون أكثر اسوداداً حتى لو وضعت في صندوق محكم الغلق بعيداً عن نور الشمس. مما دفعه للأستنتاج بأن لليورانيوم القابلية الذاتية على بعث نوعاً قويا من الاشعاع لم يعرف وجوده ولم يسبق توقعه من قبل.

وبدراساته الاضافية على املاح اليورانيوم استطاع بيكرل أن يبين بأن معدل سرعة الاشعاع المنبعث من النموذج تتناسب طردياً مع كمية اليورانيوم الموجودة. غير أنه وجد شذوذاً لهذه القاعدة مع خام اليورانيوم المسمى بجبلند (Pitchblende) لكونه يعطي اشعاعا معدل سرعته اربعة اضعاف مايجب ان يعطيه على اساس من حساب كمية اليورانيوم الذي يحتويها. وقد استطاع زميلاه ماري وبيير كوري (Marie and Piere Curie) فصل جزء من الغرام لعنصر جديد اشد اشعاعا من اليورانيوم من طن واحد من خام البجبلند اسمياه البولونيوم (Po). وبعد ستة شهور استطاعا أن يفصلا عنصراً آخرا أكثر اشعاعا عرف باسم الراديوم(Ra).

وقد وجد - كما مر سابقا - بأن الاشعاعات المنبعثة من المواد المشعة ثلاثة انواع هي ألفا وبيتا وكاما. تنتمي نظائر العناصر المشعة الثقيلة الى سلالات تكونت نتيجة انحلالات اشعاعية متتابعة تحمل كل منها اسم النويدة الاكثر استقرارا في كل سلالة. وتضم ثلاثة سلالات هي : -

1 - سلالة اليورانيوم (Uranium Series) التي يلخصها الشكل (30) وتبدأ بعنصر اليورانيوم - 238 وتعاني العديد من الانحلالات لتنتهي بعنصر الرصاص - 206 المستقر. وتحسب اعداد الكتلة لسلالة اليورانيوم من القانون $4n + 2$ ويعني أن العدد الكتلي يقبل القسمة على (4) والباقي (2).

2 - سلالة الثوريوم (Thorium Series). تبدأ السلالة بعنصر الثوريوم - 232 وتنتهي انحلالات هذه السلالة بالنويدة المستقرة الرصاص - 208 كما في الشكل (31) وتحسب اعداد كتلة عناصر هذه السلالة من القانون (4n) حيث (n) عدد صحيح ويعني القانون بأن العدد الكتلي يقبل القسمة على (4) دون باقي.

$$^{238}_{92}U \xrightarrow[4.5\times10^{9}\,yr]{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow[24.5\,day]{\beta,\gamma} {}^{234}Pa \xrightarrow[1.14\,min]{\beta,\gamma} {}^{234}_{92}U \xrightarrow[2.67\times10^{5}\,yr]{\alpha} {}^{230}_{90}Th$$

$$^{230}_{90}Th \xrightarrow[8.3\times10^{4}\,yr]{\alpha,\gamma} {}^{226}_{88}Ra \xrightarrow[1620\,yr]{\alpha,\gamma} {}^{222}_{86}Rn \xrightarrow[3.83\,day]{\alpha} {}^{218}_{84}Po \xrightarrow[3.05\,min]{\alpha} {}^{214}_{82}Pb \xrightarrow[26.8\,min]{\beta,\gamma} {}^{214}_{83}Bi$$

$$^{214}_{83}Bi \xrightarrow[19.7\,min]{\alpha} {}^{210}_{81}Tl \xrightarrow[1.32\,min]{\beta} {}^{210}_{82}Pb$$

$$^{214}_{83}Bi \xrightarrow[19.7\,min]{\beta,\gamma} {}^{214}_{84}Po \xrightarrow[1.5\times10^{-4}\,sec]{\alpha} {}^{210}_{82}Pb$$

$$^{210}_{82}Pb \xrightarrow[22\,yr]{\beta,\gamma} {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow[4.85\,day]{\beta} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[136\,day]{\alpha,\gamma} {}^{206}_{82}Pb$$

الشكل 30 سلالة اليورانيوم - 238 *Uranium series*

(سلالة 4n+2)

$$^{232}_{90}Th \xrightarrow[1.39\times10^{10}\,yr]{\alpha} {}^{228}_{88}Ra \xrightarrow[6.7\,yr]{\beta} {}^{228}_{89}Ac \xrightarrow[6.13\,hr]{\beta} {}^{228}_{90}Th \xrightarrow[1.90\,yr]{\alpha} {}^{224}_{88}Ra \xrightarrow[3.64\,day]{\alpha} {}^{220}_{86}Rn$$

$$^{220}_{86}Rn \xrightarrow[54.5\,sec]{\alpha} {}^{216}_{84}Po \xrightarrow[0.158\,sec]{\alpha} {}^{212}_{82}Pb \xrightarrow[10.6\,hr]{\beta} {}^{212}_{83}Bi$$

$$^{212}_{83}Bi \xrightarrow[60.5\,min]{\beta} {}^{212}_{84}Po \xrightarrow[3\times10^{-7}\,sec]{\alpha} {}^{208}_{82}Pb$$

$$^{212}_{83}Bi \xrightarrow[60.5\,min]{\alpha} {}^{208}_{81}Ti \xrightarrow[3.1\,min]{\beta} {}^{208}_{82}Pb$$

الشكل (31) سلاله الثوريوم - *Thorium series 232*

(سلالة 4n)

3 - سلالة الاكتينيوم (Actinium Series) تبدأ السلالة بعنصر لاكتينويورانيوم - 235 وهي تتبع في حساب العدد الكتلي لعناصرها القانون(3 + 4n) بما يعني ان الاعداد الكتلية تقبل القسمة على (4) والباقي (3) . وتنتهي انحلالاتها بعنصر الرصاص - 207 المستقر كما في الشكل (32) .

4 - هناك سلالة انحلال رابعة للعناصر يقبل عددها الكتلي القسمة على(4) والباقي واحد . أي أنها تتبع القانون (1 + 4n) . كما أن اعدادها الذرية اكبر من (83) ، وهذه هي سلالة النبتونيوم التي تحتوي نويدات غير موجودة في الطبيعة وأنما يحصل عليها من انحلال البلوتونيوم - 241 الناتج من قصف اليورانيوم - 238 بدقائق الفا . والناتج النهائي لهذه السلالة هو البزموث - 209 كما يتضح من الشكل (32)

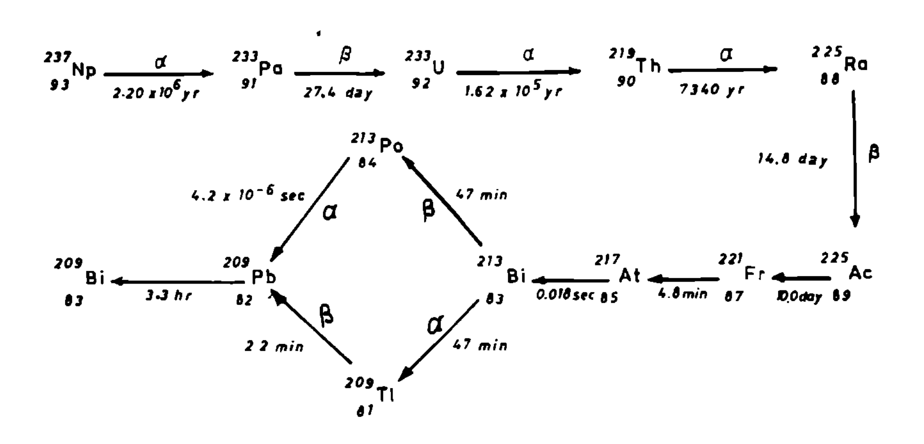
$$^{235}_{92}U \xrightarrow[7.13\times10^{8}\,yr]{\alpha} {}^{231}_{90}Th \xrightarrow[25.6\,hr]{\beta} {}^{231}_{91}Pa \xrightarrow[3.43\times10^{4}\,yr]{\alpha} {}^{227}_{89}Ac$$

$$^{227}_{89}Ac \xrightarrow[22.0\,yr]{\alpha} {}^{223}_{82}Fr \xrightarrow[21\,min]{\beta} {}^{223}_{88}Ra$$

$$^{227}_{89}Ac \xrightarrow[22.0\,yr]{\beta} {}^{222}Th \xrightarrow[18.6\,day]{\alpha} {}^{223}_{88}Ra$$

$$^{223}_{88}Ra \xrightarrow{11.1\,day} {}^{219}_{86}Rn \xrightarrow[3.92\,sec]{\alpha} {}^{215}_{84}Po \xrightarrow[1.83\times10^{-3}\,sec]{\alpha} {}^{211}_{82}Pb \xrightarrow[36.1\,min]{\beta} {}^{211}_{83}Bi \xrightarrow[2.16\,min]{\alpha} {}^{207}_{81}Ti \xrightarrow[4.79\,min]{\beta} {}^{207}_{82}Pb$$

Actinium series الشكل (32) سـلالة الاكتينيوم
(سـلالة 4n+3)



Neptunium series الشكل (33) سلالة النبتونيـوم

(سلالة 4n+1)

– النشاط الاشعاعي الاصطناعي (Artificial Radioactivity)

اقتصرت معرفة الانسان بالعناصر المشعة طبيعيا حتى عام / 1920 حين أعلن رذرفورد بأن امرار أشعة الفا الصادرة من انحلال البولونيوم تسببت في انطلاق عدد من الدقائق ذات الطاقة العالية شخص هويتها كبروتونات وتكون نظير للاوكسجين :

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{17}_{8}O$$

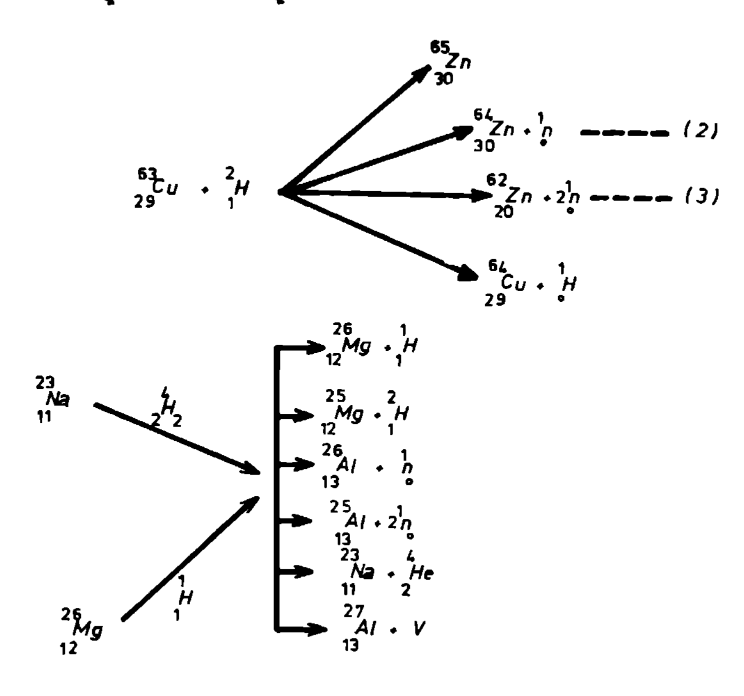
وفي عام 1933 اكتشفت ايرين كوري وزوجها ظاهرة النشاط الاشعاعي الاصطناعي حيث تم قصف نظائر العناصر الخفيفة بأشعة الفا . نتج عنها نظائر ذات اعداد كتلية واطئة ولكنها لم تكن مستقرة تنحل باعثة دقيقة أخرى كالتفاعل التالي :

$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{30}_{15}P + ^{1}_{0}n$$

$$\hookrightarrow ^{30}_{14}Si + ^{1}_{0}n \quad \ldots (1)$$

وفي الوقت الحاضر . تجاوزت النظائر المشعة المحضرة مختبريا نتيجة لتفاعلات القصف (Bambardment Reactions) المئات . اذ حضر نظيرا واحدا على الأقل لكل عنصر موجود في الطبيعة . اضافة لخمسة عشر نظيرا لعناصر لم تكن معروفة .

استخدمت اعداد كبيرة من انواع تفاعلات القصف المختلفة . ومع أن من الصعب التنبأ مقدما بنتائج قصف العناصر كهدف (Target) بالقذيفة (Projectile) الا أن الناتج أو التفاعل النووي الغالب يعتمد على طاقة القذيفة وليس على الحالة التي هي عليها . حيث تحدث العديد من التفاعلات النووية في آن واحد كما في التالي :



مع عدم الحاجة للخوض في اساسيات التحكم في نو اتج تفاعلات القصف . فان في تعداد الدقائق (القذائف) المستعملة معظم الاحيان للبدء في التفاعلات . مايسهل فهم الموضوع بعمق . ومن بين هذه الدقائق تجدر الاشارة لما يلي : -

١- الدقائق المشحونة بشحنة موجبة Positively Charged Particle

وتشمل البروتون (^{1}P أو $^{1}_{1}H$) الديوتيريوم (d أو $^{2}_{1}H$) ودقائق ألفا (α أو $^{4}_{2}He$) .

من أجل أن تنفذ هذه الدقائق الموجبة الى النواة المشابهة لها في الشحنة ينبغي أن تكون لها سرعة عالية تتغلب بواسطتها على قوة التنافر الكولومبية . ولهذا يجب أن تعجل هذه القذائف بعدة ملايين الكترون – فولت باستعمال السايكلترون . ومن بين تفاعلات البروتون فأن تلك التي تؤدي لانبعاث النيوترون هي الاكثر أهمية التي منها أضافة لما سبق (وباستعمال مختصر التفاعل النووي حيث تشير الدقيقة الاولى بين القوسين الى القذيفة والدقيقة الثانية هي الناتجة مع النظير) مايلي :-

$^{96}Mo\,(p, n)\,^{96}T$

$^{209}Bi\,(d, n)\,^{210}P$

$^{238}_{92}U\,(\alpha, 2n)\,^{240}_{94}Pu$

$^{239}_{94}Pu\,(\alpha, n)\,^{245}_{98}Cf$

٢- الفوتونات (أشعة كاما) (γ - Rays) Photons تكون فوتونات كاما ذات فعالية واطئة في بدء التفاعل غير أن من الممكن الحصول على فوتونات ذات فعالية أعلى س تعجيل الالكترونات في البيتا ترون لترتطم بالتنكستن فنحصل على فوتونات بطاقة تصل الى (300) م أف .

٣- النيوترونات (Neutrons) :

بما ان النيوترونات لاتعاني من طاقة التنافر الكولومبية عندما تقترب من النواة . لذلك فانها لاتحتاج الا لطاقة حركية قليلة لبدء التفاعل النووي . ومايعرف بالنيوترونات البطيئة او الحرارية (Slow or Thermal) ذات الطاقة (0.03 0.04) أف هي نيوترونات فعالة . وكانت التفاعلات (3, 2, 1) هي المصدر الوحيد للنيوترونات . كما كان مزيج الراديوم والبريليوم ولعدة سنوات يستخدم كمصدر قياسي للحصول على

النيوترونات الناتجة من قصف البيريلوم بأشعة الفا المنبعثة من الراديوم .

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

ثم استغلت في السنوات الاخيرة التفاعلات المتسلسلة (Chain Reactions) الناتجة من الانشطار النووي كمصدر للبروتونات .

واليورانيوم من نوى العناصر الثقيلة التي تمتص النيوترونات الواطئة الطاقة ويخضع ناتجها الاول لانحلال أشعة بيتا لتعطي نظير العنصر ذو العدد الذري (93) الذي يبعث أشعة بيتا أيضا ليعطي عنصر ($^{239}_{94}Pu$)

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + \rightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{+1}e \rightarrow ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{1}e$$

فترة عمر النصف (Half life time)

يستعمل مصطلح عمر النصف للعنصر المشع كصفة مميزة له تحدد وفقه هوية نظير العنصر المشع ويقصد به الزمن اللازم لنويدة مشعة كي تخسر نصف طاقتها الاشعاعية بمعزل عن كمية العنصر المشع الموجودة . وتتناسب فترة عمر النصف عكسياً مع قوة النشاط الاشعاعي فهي قصيرة بالنسبة للمواد ذات النشاط الاشعاعي العالي . ويوضح الجدول (31) قائمة بعمر النصف لعدد من النويدات المشعة المعروفة حيث يلاحظ بأن للعنصر الواحد نظائر عديدة ولكل نظير خواصه الاشعاعية المميزة .

وحدات الفعالية (Units of Activity)

تقاس فعالية النويدة بعدد النويات المنحلة في الثانية الواحدة (Nuclear disintegration sec) . ووحدة قياسها هي المعروفة بالكوري (Curie) تعادل (3.7×10^{10}) نوية منحلة ثا . وقد تستعمل للقياس وحدات تساوي اجزاء من الكوري وهي المللي كوري millicurie والمايكروكوري (microcurie) والاخيرة هي الشائعة الاستعمال . أما التعرض للاشعاع فيقاس - كما سبق ذكره - بوحدة الرونتجن (Roentgens) التي تعرف بأنها كمية الأشعة المارة خلال (0.001273 غم من الهواء تحت الظروف القياسية مولدة وحدة الكتروستاتيكية من التيار الكهربائي سم .

فترة عمر النصف	رمز النظير	اسم العنصر
8 أيام	$^{131}_{53}I$	اليود
60 يوم	$^{125}_{53}I$	اليود
2.7 يوم	$^{198}_{79}Au$	الذهب
4.8 يوم	$^{197}_{80}Hg$	الزئبق
48 يوم	$^{203}_{80}Hg$	الزئبق
28 يوم	$^{51}_{24}Cr$	الكروم
270 يوم	$^{57}_{27}Co$	الكوبلت
127 يوم	$^{75}_{34}Se$	السيلينوم
65 يوم	$^{87}_{38}Sr$	السترونتيوم
6 ساعات	$^{99m}_{43}Tc$	التكنيثيوم
1.7 ساعة	$^{113m}_{49}In$	الانديوم
5 ايام	$^{133}_{54}Xe$	الزينون
45 يوم	$^{59}_{26}Fe$	الحديد

الجدول (31) فترة عمر النصف لعدد من النويدات المشعة المستعملة اقتفاء (Tracers)

اجهزة قياس النشاط الاشعاعي

Measuring Devices of Radioactivity

تنوعت طرق قياس النشاط الاشعاعي بتنوع استخداماتها خاصة المستعملة منها في العلوم البايولوجية . وقد صممت الاجهزة المستعملة لهذه الاغراض بدقة استنادا الى :-

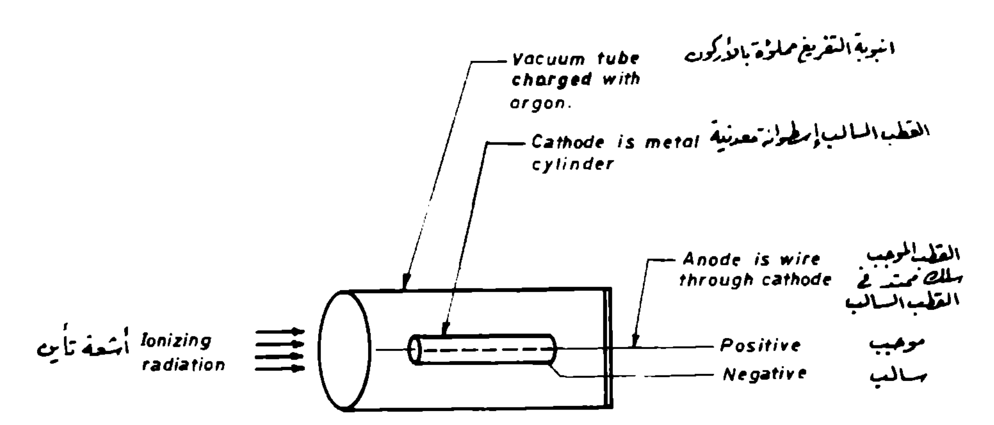
أ) خاصية التأين المشتركة لاشعة الفا وبيتا وكاما للكشف عنها بواسطة تكبير وتسجيل التغير في الجهد بين قطبين يسببه الاشعاع المؤين .

ب) استند لخاصية التألق (Phosphorescence) في المواد المتألقة في حالة العد الوميضي بالكشف عن الومضات فيها بتحويل الاخيرة الى نبضات كهربائية بواسطة الخلايا الكهروضوئية .

ومن أبسط اجهزة قياس النشاط الاشعاعي هي التالية : -

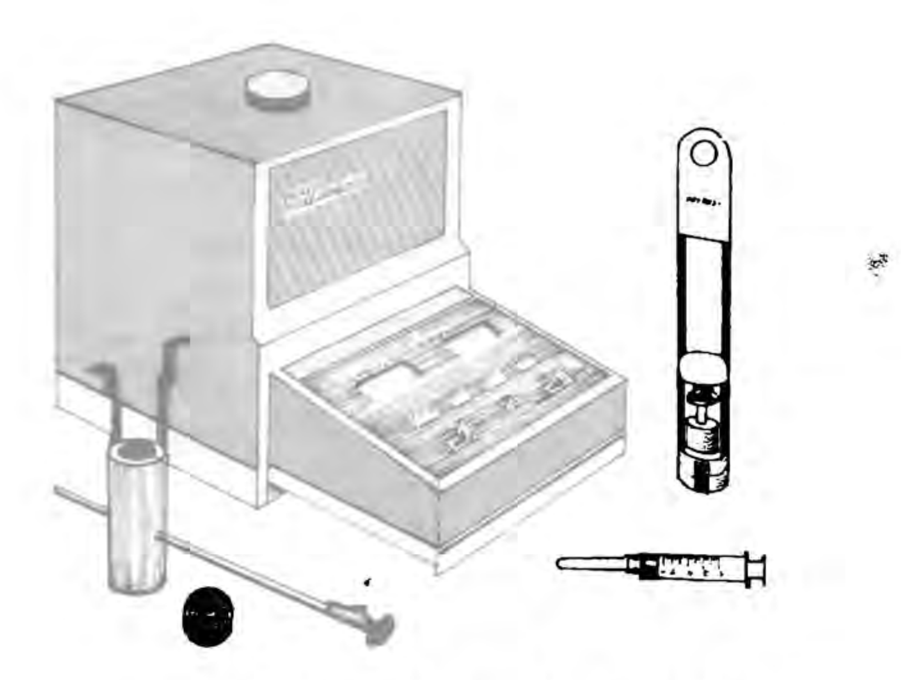
1 - الفلم الفوتوغرافي الذي يحمله العاملون شارة للتنبيه عن الاشعاع (Radiation-monitoring badges) وقياسه الناتج منها عن الاشعة السينية أو النويدات المشعة . يغطي الفلم بمرشح النحاس والكارميوم (Cu and Cd fillter) حيث يسود الفلم كليا عند تعرضه لأشعة كاما وتسود طبقة النحاس عند تعرضه للاشعة السينية . في الوقت الذي تسود فيه طبقة الكادميوم بسقوط أشعة بيتا . ويكشف عن تمركز النويدة المشعة في الانسجة بوضع النسيج على الفلم لعدة دقائق فيسود بتأثير الاشعاع الصادر من النظير في المنطقة الملامسة له وتعرف هذه الطريقة باسم (Autoradiography)

2 جهاز التأين (Ionization Chamber) وهو مايعرف بانبوبة جيجر - ميولر (Geiger-Mueller tube) الموضح في الشكل (34) . والانبوبة هذه تصميم اخر للكشف عن الاشعاع حيث تملأ انبوبة التفريغ بغاز قابل للتأين كالاركون . ثم تثبت الشحنة بين القطب الموجب والقطب السالب على فولتية أقل من الفولتية اللازمة لتأين الغاز . عند نفوذ الطاقة الى الانبوبة ستكون كافية لتوليد التأين الذي يحول الى نبضة كهربائية (pulse) .



الشكل (3/4) مخطط انبوبة كايكر - ميولر

3 منظم الجرعات (Dose Calibrator) : صمم هذا الجهاز لقياس كمية المادة المعطاة للمريض . يستعمل معه عادة جهاز التأين للكشف عن الاشعاع . حيث تسلط الطاقة اللازمة للتأين (هناك طاقة خاصة لكل نظير مشع) وبذلك يمكن تقدير الجرعة اللازمة من كل مادة كما في الشكل (35)



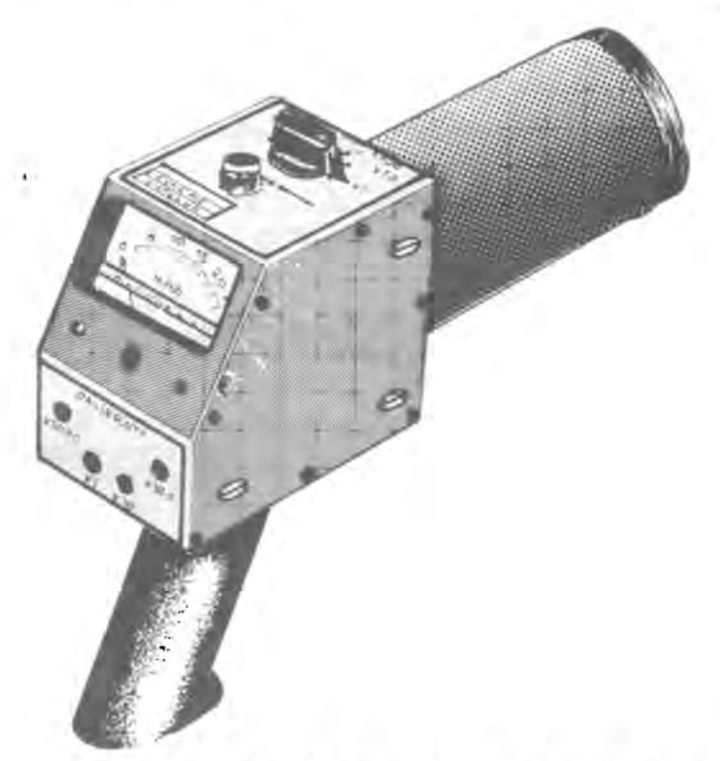
الشكل (3م) منظـــم الجـــرعات .

4 - العداد الوميضي للسوائل (Liquid Scintillation Counter)
يحتوي الجهاز على أنابيب لها القابلية على تحسس الاشعاعات الضوئية الضعيفة جدا . وقد تكون فعاليته واطئة لهذا فأن القياسات قد تتطلب وقتا طويلا . والجهاز مصمم للكشف عن أشعة بيتا التي يؤدي اصطدامها بمركبات عضوية معقدة في مذيبات هيدروكاربونية أروماتية عند مزجها مع العينة الى اشعاعها .

5 - بلورات الومضات (Scintillation Crystall) : تستعمل هذه الطريقة للكشف عن اشعاع كاما . وأكثر انواع البلورات استعمالاً هي بلورة يوديد الصوديوم (NaI) المثارة بـ (I) ثاليوم (Thaiium) وانثراسين (Anthracene) والستلبين (Stilbene) والعديد من البلورات العضوية الاخرى .

6 مقياس جيجر المتنقل لمسح اشعاعات بيتا وكاما (Portable Beta gamma Geiger Survey meter) يحتوي الجهاز على انبوبتين من أنابيب جيجر – ميولر . واحدة موجودة داخل الجهاز تستعمل للكشف عن المستوي العالي لنشاط اشعاع كاما . والثانية ترتبط في نهاية الجهاز بطريقة خاصة بحيث تكون قابلة للحركة . وتستعمل للكشف عن المستوى الواطىء لاشعاع كاما وبيتا . وتحسب عدد الضربات في الثانية بواسطة مقياس آخر يربط بالجهاز لهذا الغرض .

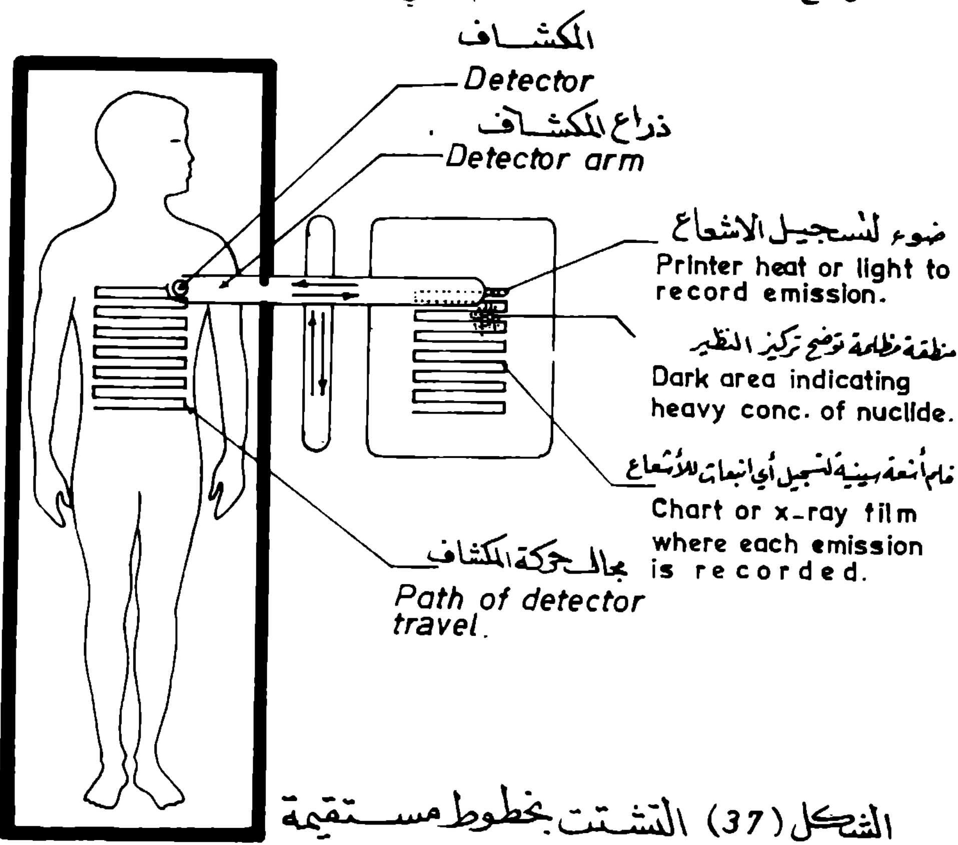
7 - مقياس كيوته باي للمسح (Cutie Pie survey meter) هو جهاز يمكن حمله باليد . ويوجه مباشرة الى المنطقة المصابة وفيه فتحة صغيرة تسمح بمرور الاشعة ولكن أن وضعت عليها صفيحة من الالمنيوم فلن تنفذ منها الا أشعة كاما . يحتوي الجهاز على مقياس يسجل القراءات بالمللي رونتجن (mr) والالكترون - فولت كما موضح في الشكل (36)



الشكل (36) مقياس كوتيه باي للمسح

8 - التشت بخطوط مستقيمة (Recti linear Scanners) يستعمل الجهاز بكثرة في مجالات الطب والعلوم البايولوجية لتصوير مساحة الجسم التي يتركز فيها النظير كما في الشكل (37) حيث يتم تصوير المنطقة المصابة من الجهتين وذلك للتركيز بدقة عليها فقط . غير أن ماتؤخذ عليه هذه الطريقة ناتج من أن الوقت المخصص للعمل لايسمح بملاحظة التغييرات السريعة في تركيز النظير . كما ان دراسة اجزاء مختلفة من المنطقة المصابة تتطلب وقتا يتعب المريض .

في هذه الانواع من الاجهزة تمزج العينات مع بعضها . ثم توضع في حاضنة (Incubator) داخل تجاويف على شكل اقراص دوارة . تدور ببطىء في البدء ثم تدور الاقــراص بسرعة عالية بانتهاء فترة الحضانة (Incubation) ومن ثم يغسل المزيج بـ (Eluting Solution) وينقل الى اعمدة الفصل حيث يتم فيها فصل البروتينات المرتبطة (Bound Proteins) عن البروتينات غير المرتبطة (Unbound Proteins) ويقاس تركيز كل نوع من البروتينات أوتوماتيكيا وترسم النتائج على شريط متصل بالجهــــاز .



الشكل (37) التشتت بخطوط مستقيمة

10 - كـامــرة ديــانـــا (Dyana Camera) يحتوي الجهاز على كمية كبيرة من يوديد الصوديوم . وتتصل به تسعة عشر أنبوبة ضوئية قطر كل منها (3) أنجات . يوجه الجهاز على المريض مباشرة ويقوم المسؤول الفني عن استعمال الجهاز باستلام الاشارات وتكبيرها وقد اجريت بعض التعديلات على آلة التصوير هذه للحصول على صورة اسرع وادق وبأقل مجهود .

الغـرض مـن استعمـال هـذا الجهـاز معـرفـة توزيـع النظيـر المشع وتركيـزه فـي جميـع اجـزاء العضـو. حيث يمكن الحصول عـلى صـور واضحة ودقيقة لحجم وهيئة الورم الخبيث (Tumer). وقد صممت عدة شركات اجهزة لقياس حجم الدم عن طريق زرق كمية مقاسة من محلول النظير المشع في جسم المريض ويتم انتقال المادة المشعة الى جميع انحاء الجسم خلال دقائق بواسطة القلب ثم تسحب كمية من الدم ويقاس النشاط الاشعاعي لها باستعمال الاجهزة الخاصة بذلك. كما يحتوي الجهاز ايضاً على نظام خاص لقياس معامل التخفيف (Dilution factor) ومن ثم حجم الدم الذي يدور في الجهاز.

- مخاطر الاشعاع :

لايشكل العمل في المؤسسة او المختبرات النووية . ولا التعامل مع مصادر الاشعاع وماينتج عنها اي خطر . مادام ذلك ضمن الحدود والتعليمات وشروط الوقاية والحذر الواجب الالتزام بها . وعلى العكس فأن التركيز على انجاز العمل على الوجه الصحيح وبدقة ونظام يؤكد بأن احتمالية التعرض للمخاطر في هذه المختبرات والمؤسسات أقل بكثير من تلك الممكن حدوثها في المختبرات وممارسة الاعمال الكيميائية الاعتيادية لان الجهل بمخاطر الاشعاع هو الذي يتسبب بالوقوع في اخطاء استعمالها . ومن هنا جاءت وأقرت توصيات دولية بمستويات مقبولة يمكن ان يتعرض لها العاملين في هذا المجال واعتبارهم مسؤولين عن نشاطاتهم فيما يخالف هذه التوصيات .

تكمن المخاطر الاشعاعية الناجمة من التعرض للاشعاعات على اختلاف انواعه في الاصابة بفقر الدم والامراض الخبيثة (السرطان بانواعه) وانخفاض معدل الاعمار وامكانية حدوث التغييرات التكوينية والطفرات الوراثة .

منذ اكتشاف الخواص الاشعاعية . وجد بأن للاشعاع القابلية على تلف خلايا الجسم وتضررها . وكلما ازداد تلف خلايا الجسم وتضررها اصبح من الصعب على الجسم ترميم هذه الخلايا او تعويضها وهكذا يتراكم تأثير الضرر على الجسم . كما تسبب دقائـق الاشعاعات الصادرة من مصادرها من فوتونات وأشعة كهرومغناطيسية تهيج وتأيـن الجزيئات التي تتفاعل معها ولأن تراكيب الاجسام الحية تتألف من مواد عضوية وغير عضوية ونسبة كبيرة من الماء تتأثر جميعها بالاشعاع – ماء وأملاح وبروتينات وشحوم وحوامض أمينـة – فتتغير تراكيبها منتجة مواد جديدة . لبعضها كتكوين البيروكسيدات العضوية والتغيير الجذري لعوامل الوراثة (الجينات) والتلف التام للأنسجة والاجهزة

الفعالة وغيرها من التغييرات . تأثير سلبي على وظائف انظمة الجسم . وقد ظهر واضحا أن أخطر هذه التغييرات تلك التي تتعرض لها الحوامض الامينية باعتبارها تحمل العوامل الوراثية وتكون الكروموسومات في نوى معظم خلايا اجسام الكائنات الحية . ولايظهر هذا التغيير مباشرة في جسم الكائن الحي . وقد يظهر بعد شهور أوسنوات أوفي الاجيال المتعاقبة . وقد لايظهر كشيء مرئي لكنه يتسبب بقصر عمر الكائن الحي .

استعمالات النظائر المشعة Application of Radioisotopes

اتسع استخدام النظار المشعة فشمل معظم فروع المعرفة وجميع مجالات الحياة المختلفة وفيما يلي نتعرض باختصار لأهم هذه المجالات وبعض الجوانب التي استخدمت فيها هذه النظائر .

استخدمت النظائر المشعة في الصناعة عند التصوير الاشعاعي وقياس سمك المعادن بأخذ عينات مختلفة المعدن ومعرفة تجانسه في مناطق مختلفة . واستعمل الفوسفور في فحص تأكل اطارات عجلات السيارات بادخال النظير في جزيئات ثالث فينول الفوسفات المستعمل في تحضير المطاط عاملا للتلدين . كما استخدمت لقياس تأكل بعض اجزاء الماكينات وذلك بقياس كمية المتآكل بتقدير نشاطه الاشعاعي . واستعملت في تتبع وجريان الموائع في خطوط معامل التكرير لمعرفة نوع الزيت في مواسير ابترول . وكان لها دورها في استكشاف ظاهرة البلمرة التي تتوقف عليها صناعة اللدائن حيث أوضحت الكيفية التي ترابط فيها الجزيئات . ونجح استخدامها في مداومة الاختبار والاشراف بعناية وحذر بالنسبة لسمك ورق السجاير والورق الرقيق المستخدم في المكثفات الكهربائية لأجهزة الراديو وفي صنع الاغشية الغير قابلة للاحتراق وصناعة الألياف الزجاجية العازلة .

واتسع استخدام النظائر المشعة في البحث العلمي فكان لتحضير المركبات الموسومة واستخدام الاثور المشعة دورها الاساسي في معرفة اسرار التفاعلات الكيميائية وميكانيكتها (mechansim) فأمكن التأكد . مثلا . بأن الماء وليس ثاني أوكسيد الكاربون هو مصدر الاوكسجين الناتج من عملية التركيب الضوئي . كما امكن التأكد من أن جزيئة الماء الناتجة من اتحاد حامض عضوي مع كحول لتكوين آستر . يتكون من ذرة هيدروجين الكحول ومجموعة هيدروكسيد الحامض .

واستعملت النظائر المشعة في العلوم الجيولوجية والاثار لتقدير عمر الصخور والرواسب والمتحجرات من حيوانات ونباتات . وفي هذا التكنيك يفترض أن تكون وفرة النظير المشع في الطبيعة ثابتة طيلة فترة الاشعاع . وقد تم حساب عمر الارض بمعرفة نسب وفرة نظائر الرصاص في الارض بين فترتين زمنيتين وكذلك نسبة اليورانيوم الى

الرصاص في عصرنا الحاضر. واستعملها الجيولوجين في دراسة تحركات ووجود وانتشار المياه في الغلاف المائي للأرض ودراسة حركة الطمى والرمل في الانهار وفي التحري عن المياه الجوفية

وبسبب تعدد الطرق المستعملة في مكافحة الحشرات وخاصة المبيدات الكيميائية ظهرت انواع من الطفيليات والحشرات تقاوم بعض هذه المبيدات ولهذا استخدم لتطوير انواع جديدة من النبات لها مقاومة عالية للامراض المنتشرة بتشعيع بذور الحنطة والسمسم واحداث طفرات وراثية في الأجيال التي تنتج من هذه البذور وكوفحت الحشرات كالجراد والذباب بتعقيم ذكورها اشعاعياً فأمكن القضاء عليها في بعض الأقطار. واستخدمت النظائر لايجاد انسب الطرق واصلحها لغسل الأراضي البور من الأملاح وخفض نسبتها باستعمال ملح الطعام الموسوم بعنصر الصوديوم المشع. وباستعمال كبريتات الكالسيوم الموسومة بعنصر الكالسيوم المشع أمكن معرفة الكميات اللازم اضافتها لأصلاح الأراضي القلوية. واستعمل نظير الفوسفور المشع لمعرفة الفترات التي يكون فيها النبات في حاجة للسماد وكميتها. وكشف استخدام النظائر المشعة في ابحاث تغذية الحيوان بتتبع العنصر المشع في أنسجة الجسم المختلفة وبالتالي معرفة السرعة التي تمتص بها انسجة الجسم المختلفة للعناصر اللازمة لتأديتها لمهمتها وامكن خزن الأغذية والمنتوجات الزراعية نتيجة لقتل الطفيليات والجراثيم التي تسبب تلفها مبكراً.

واستخدم الاشعاع في تعقيم المواد الطبية بعد أن ثبتت قدرة الاشعاعات المؤينة على قتل الكائنات المجهرية الحية. واستعمل الراديوم وأشعة كاما في معالجة الأورام السرطانية. وعرف استخدام الأشعة السينية في التصوير الشعاعي في وقت أعطى استعمال عناصر مشعة اخرى صوراً اوضح وادق لأصابة مرضية معينة وفي مراحل الاصابة الأولية. ويتم تصوير وتخطيط أي عضو من الجسم باختيار العنصر المشع الملائم لهذا الغرض. والعنصر الطبيعي تتوزع فيه المادة المشعة بشكل متجانس فتظهر صورته كاملة في جهاز التخطيط. كما يوضح التخطيط موقع العضو في الجسم من الناحية التشريحية ومدى التضخم أن وجد.

وفي التطبيقات السريرية تستخدم النظائر المشعة في فحوصات التشخيص (Diognosis). حيث يستعمل (^{133}Xe) في تشخيص اصابات الكلية و (^{131}I) في ارتفاع وانخفاضات افرازات الغدة الدرقية و (^{198}Au) لتخطيط الكبد و (^{51}Cr) لتخطيط الطحال والمعدة أما (^{129}Cs) فيستعمل لتخطيط القلب و (^{197}Hg) لتخطيط الكلية والدماغ. وفي مجال علم الدم تستخدم النظائر المشعة لمعرفة حياة خلايا الدم وقياس حجم الدم ومدة الدورة الدموية حيث تتغير هذه العوامل في ظروف سريرية خاصة. واستعمل الحقن بالنظير المشع وقياس النقطة التي تنخفض بعدها الاشعاعات

المسجلة على المقياس لنقاط كشف متعددة . لتحديد مواقع الضيق في شرايين الانسان . كمـا استخدم نظير الفوسفور المشع بنجاح لتشخيـص ومعالجة مرض ازدياد الكريـات الحمراء في الدم . فقد استخدم الكوبلت المشع كمصدر للاشعاع في اجهزة خاصـة لمعالجة الاورام – العميقة أو بغرز تلك الابر في الخلايا المصابة . وحولت الحرارة الناتجة من الانحلال الشعاعي الى حركة ميكانيكية لتشغيل القلب الصناعي . وعم استعمـال عنصر التكنيثيوم المشع الموسوم بسبب اعطائه جرعا شعاعية ضئيلة لجميع الجسم وللعضو المراد فحصه . وقصر عمر نصفه . لتخطيط الغدة الدرقية بدلا من اليود المشع . وبدلاً من الزئبق في تخطيط الدماغ ودراسات الجهاز البولـــي .

ولاحتواء الخلايا الحية على مركبات موجودة بكميات قليلة جداً . ليس من السهل تقديرها بالطرق الاعتيادية فقد استخدمت النظائر المشعة لهذا الغرض . ومن بين أبسط الطـرق هـذه . وأدقهـا هـي طريقـة التحليـل بواسـة تخفيـف النظيـر (Isotope dilution analysis) . فمن الممكن تقدير كمية البروتيـن . مـثلا . التي يصعب تعينها بالطرق الاعتيادية عند توفر (^{59}Fe) بمزج البروتيـن وقياس نسبة الحديد الكلية ومن ثم قياس الفعالية الاشعاعيـة .

فبفـرض أن :

الفعالية النوعية الاولية Original Specific activity = 10ملغم / 10000d دقيقة

الفعالية النوعية للحديد المعـزول = 10 ملغم / 9000d دقيقـة

∴ الفرق في الفعالية مبعثة (Fe) في البروتيـن = x

أي أن

$$\frac{9000}{10} = \frac{10000}{10 - x}$$

$$x = 1.1 \text{ ملغم}$$

يكثر استعمال هذه الطريقة في دراسة العناصر الاثورية أو الاقتفائية(Trace Elements)

اظهرت النظائر المشعة أهمية في قياس زمن التحول لمركبات معينة . منها قياس زمن تحول البروتين . حيث حقنت مجموعة من الفئران بحوامض أمينية مشعة وتركت لأربع وعشرين ساعة . هي الفترة التي يتم فيها تمثيل الحوامض الآمينية الى بروتونات وبعد قتل وتشريح هذه الفئران تم قياس النشاط الاشعاعي في الاعضاء والخلايا المراد دراساتها فوجد أن بروتين الكبد يمكن تحويله خلال (7 – 14) يوم وبروتين الجلـد والعضلات كل (8 12) اسبوع . واستخدمت مولدات كاما العالية الطاقة في الكيمياء الغذائية لتعقيم الاغذية قبل حفظها كاللحم والحليب . مع التأكد بأن نسبة المواد المشعـة المضافة لاتؤثر على النواتج الغذائية نفسها ويستخدم (^{60}Co) أو (^{137}Ce) عادة في الحصول على اشعاعات كاما .

اسئلة وتمارين

س 1 بين ماالذي تعنيه التعابير التالية

أ) النظائر
ب) تفاعلات القصف
جـ) المتسلسلات الاشعاعية
د) الانشطار النووي
هـ) الاندماج النووي
و) الطاقة الرابطة
ز) عمر النصف
ح) العناصر الاقتفائية

س 2 فسر مايلي : –

أ) ان النظير $^{12}_{6}C$ يظهر نفس الفعالية الكيميائية لنظيره ($^{14}_{6}C$)

ب) ان التفاعل النووي غالبا ماينتج عنه تحول عنصر لأخر .

جـ) اذا ماأخذت الفعالية النووية بنظر الاعتبار . فان أيون الصوديوم المشع (Na^+) له نفس سلوك ذرات عنصر الصوديوم المشعة (Na)

س 3 ماالأساس العلمي لاجهزة القياس التالية :

أ) عدادات جيجر – ميولر .

ب) العدادات الوميضية .

س 4 اذا كان عمر النصف لعنصر (^{99m}Tc) ست ساعات . كم يتبقى من المادة بعد مرور (18) ساعة بفرض انك ابتدأت مع (0.100) غم .

س 5 لماذا تحتاج النيوترونات لبدء تفاعل نووي لطاقة واطئة . على عكس البروتونات وأشعة الفا .

س 6 بين ما اذا كانت النظائر المشعة التالية تنحل باطلاق الكترونات أو بوزترونات .

$^{140}_{8}$ ، $^{11}_{6}C$ ، $^{12}_{5}B$.

س 7 اكتب معادلة نووية متوازنة للتفاعلات التالية :

أ) انبعاث أشعة الفا من ($^{238}_{90}Th$)

ب) فقدان بوزترون من ($^{110}_{49}In$)

ج) قصف ($^{116}_{48}Cd$) بالديوترونات منتجا نواة جديدة ونيوترونين .

د) انشطار ($^{239}_{94}Pu$) معطيا ($^{145}_{57}La$) مع (4) نيوترونات ونواة جديدة .

س 8 ماالاساس العلمي الذي استند اليه في استخدام النظائر المشعة في كل من المجالات التالية . واذكر مثلا لتوضيح ذلك :

أ) البحث العلمي والبحوث الطبية .

ب) في الزراعة والصناعة .

جـ) في المعالجة والتشخيص .

د) في التغذية وحفظ الغذاء .

س 9 ماالاضرار التي تسببها زيادة كمية التعرض للأشعاع . أذكر آثار ومسببات ذلك .

س 10 .ماوحدات قياس الاشعاع ؟ وماهي العناصر المشعة والاشعاعات المستخدمة في تخطيط كل من :

أ- الدماغ ب- الغدة الدرقية جـ- المجاري البولية

د- الكبد هـ- العظام ز- الطحال

المصادر

1- William L. Masterton and Emil J. Slowiski
Chemiscal Principles.
W.B. Saunders Company, Philadelphia and London, 1966.

2- Edwin S. Gould
Inorganic Reaction and Structure.
Henry Holt and Company, New york, 1955 .

3- Therald Moeller
Inorganic Chemistry
John wiley and sons, London , 1955.

4- Clyde R. Dillard and David E. Golberg
Chemistry : Reaction, Structure and Properties Macmillan Company, New york, London, 1971.

5 Richard E. Dickerson, Harry B. Gray, Gilbert P. Haight Chemical Principles
W. A. Ben Jamina, Inc. Menlo Park, California. London, 1974.

6 - مدخل حديث الى الكيمياء اللاعضوية
C. F. Bell and K. A. Lott .
ترجمة الدكتور نعمان سعد الدين والدكتور عبد الرزاق حمودي
جامعة بغداد / كلية العلوم 1976

7 - الكيمياء الاشعاعية
الدكتور مجيد محمد علي القيسي
جامعة بغداد / كلية العلوم 1978

8 - الاستخدامات السلمية للطاقة الذرية
الدكتور خضر عبد العباس حمزة
منشورات لجنة الطاقة الذرية العراقية 1976

9 مصادر الاشعاع في الطب
محمد عاكف جمال
منشورات لجنة الطاقة الذرية العراقية 1976

10- Leslie W. Lee
Elementry principles of aboratory instruments.
The C. V. Mosby company, Saint Louis. 1978.

11- William Veale Thorpe, H. Geoffrey Bray and sybil p. James- Biochemistry for medical students.
J. & A- Churchill, 104 Gloucester place, London. 1970.

12- Rendle, Vokins, Davis.
Experimental chemistry
Edward Arnold Ltd, Great Brieat Britain. 1976.

13- Bryan L. Williams and keith wilson.
Principles and Technigues of practical Biochemistry Edward Arnold Ltd, 1976.

14 - المقدمة إلى الكيمياء العامة واللاعضوية
الدكتور عبد الله وتي
منشورات جامعة حلب – كلية الطب / ١٩٧٦

معجم المصطلحات حسب الابجدية الانكليزية

– A –

Absolute error	الخطأ المطلق
Absorbed light	الضوء الممتص
Absorbency	امتصاص
Absorption energy	طاقة الامتصاص
Absorption spectra	اطياف الامتصاص
Absorption spectroscopy	مطياف الامتصاص
Absor'pitivity	معامل الامتصاص
Accepted value	القيمة المقبولة
Accuracy	الدقة – الضبط
Acid	حامض
Acidimetry	قياس الحموضة
Actinium series	سلالة الاكتينيوم
Activity	الفعالية
Activity coefficient	معامل الفعالية
Actual	الحقيقي
Additional	اضافي
Adsorption	امتزاز – امتصاص
Adjusted	منظم
Air free	خالي من الهواء
Alkali metals	العناصر القلوية
Alkalimetry	قياس القاعدية
Amorphous	غير متبلور
Amplitude	سعة الموجة
Analytical chemistry	الكيمياء التحليلية
Anion	أيون سالب

Antibouding orbital	المضاد للتآصر
Antineutrino	ضديد النيوترينو
Aquous Autoradiography	محلول المادة في الماء
Artificial	صناعي
Alom	ذرة
Atomicand Covalent Radic	انصاف الاقطار الذرية والتساهمية
Atomic number	العدد الذري
Atomic volume	الحجم الذري
Atomic weight	الوزن الذري
Average deviation	متوسط الانحراف

—B—

Back titration	تسحيح رجوعي
Balancing method	طريقة الموازنة
Bambardment reactions	تفاعلات القصف
Base	قاعدة
Base metals	المعادن الاعتيادية
Beaker	قدح زجاجي
Behavior of blood clot	سلوك الدم المتخثر
Best value	القيمة الامثل
Big aggregates	تكتلات كبيرة
Biochemistry	الكيمياء الحياتية
Bond	آصرة
Bonding electrons	الكترونات التآصر
Bonding orbital	التآصر
Bound proteins	البروتونات المرتبطة
Breack down	تفتيت
Brilliant spots	بقع براقة
Brown movment	الحركة البراونية

Buffer action	فعل المنظم
Buffered region	المنطقة المنظمة
Buffering ability	القابلية المنظمة
Burette	السحاحة

— C —

Calibration	مقايسة
Calibration curve	منحني المقايسة
Capillary action	الفعل الشعري – الخاصية الشعرية
Carbohydrates	الكاربوهيدرات
Catalyst	عامل مساعد – حفاز
Cathod rays	اشعة مهبطية
Cation	أيون موجب
Cellophane	ورق السلوفان
Cellulose acetate	خلات السليلوز
Chain reaction	التفاعلات المتسلسلة
Charge - cloud picture	نموذج الغيمة المشحونة
Chemical bond	آصرة كيميائية
Chemical change	تغير كيميائي
Chemical properties	خواص كيميائية
Chemical reaction	تفاعل كيميائي
Chemical reactivity	الفاعلية الكيميائية
Chemical Symbol	الرمز الكيميائي
Chromophor theoy	نظرية الكروموفور
Classical methods	الطرق التقليدية
Cloud electricity	غيمة تيار
Coagulation	تخثر
Coalescence	تلاحم
Collegative properties	الخواص الجامعة
Collimotors	مسددات الحزمة الشعاعية
Colloidal	غروى
Colloidal solution	محلول غروي

Colloidal state	حالة غروية
Colloidal suspension	عالق غروي
Colloidal zone	مجال غروي
Colour comparisn	مقارنة الالوان
Colorimeter	مقياس اللون
Colorimetric Analysis	التحليل اللوني
Combustion	احتراق
Common ion effect	تأثير الأيون المشترك
Comparator	مقارن
Complementary colours	الالوان المتممة
Complex ions	الأيونات المعقدة
Composition	مكونات
Compound	مركب
Compressibillity	الانضغاط
Compton effect	تأثير كومبتون
Condensation	التكثيف
Conductivity	التوصيل الكهربائي
Conjugated	مرادف
Consumed	مستهلك
Contineous	متصلة - مستمرة
Cooling	تبريد
Coordination bond	الآصرة التعاضدية
Counter ions	الايونات المعادلة أو المقابلة
Covalent bond	الآصرة التساهمية
Crest	قمة
Crystal lattice	هيكل شبكي بلوزي
Cuvette	خلية زجاجية

-D-

Dative bond	الآصرة الممنوحة
Daughter nucleus	نواة وليدة
Degree of hydrolysis	درجة التحلل

Deuterium	الهيدروجين الثقيل
Diagnosis	التشخيص
Diffused spots	بقع غامقة
Diffusion	الانتشار
Dilution factor	معامل التخفيف
Definition	تعريف
Deflection	انحراف
Density	كثافة
Determinate errors	الاخطاء المحددة
Deviation	انحراف
Dialysis	عملية الفرز
Dibasic acids	حوامض ثنائية القاعدة
Diffraction	حيود
Diffraction gratiug	محزز حيود
Digestion	هضم
Dilution method	طريقة التخفيف
Diprotic Anion	المتعدد السالبية
Direct Method	الطريقة المباشرة
Discharge tubes	انابيب التفريغ
Discontineous	متقطع
Discret	قائمة بذاتها
Dispersion medium	وسط الانتشار
Dispersion method	طريقة الانتشار أو التشتت
Dispersion phose	النظام الانتشاري
Dissociation constant	ثابت التفكك
Distillation	التقطير
Dose calibrator	منظم الجرعات
Double bond	الآصرة المزدوجة
Double decomposition	التحطيم المزدوج
Duplication method	طريقة الازدواج

Effective Nuclear charge	الشحنة المؤثرة للنواه
Electrical	كهربائي
Electrical	طبقة ثنائية الايونات
Electrical double loyer	التحليلات الكهربائية
Electro-analysis	النظرية الكهروكيميائية
Electro chemical theory	كهارل - الكترولبت
Electrolyte	التحليل الكهربائي
Electrolysis	الخلية الالكترونية
Electrolyfic	الاشعاع الكهرومغناطيسي
Electromagnetic Radiation	كهروسلبية العناصر أو السالبية
Electronegativities of	الكهربائية للعناصر
Electroneutrality	تعادل كهربائي
Electronic affinity	الالفة الالكترونية
Electron pair bond	زوج الكترونات التآصر
Electronic Shell	غلاف الالكتروني
Electrons tranfer	انتقال الالكترونات
Electrophoresis	الهجرة الكهربائية
Electrovalent bond	الآصرة الكهربائية
Elements	عناصر
Emission	انبعاث
Emission spectroscopy	الانبعاث
Emitted Energy	الطاقة المنبعثة
Emitted radiations	الاشعاعات المنبعثة
Emulsifier	عامل الاستحلاب
Emulsifing Agent	عامل الاستحلاب
Emulsion	مستحلب
Endothermic	يأخذ الطاقة من الجو المحيط به
Endpoint	نقطة انتهاء التفاعل
Energy levels	ستويات الطاقة

Equilibrium constant	ثابت التوازن
Equilibrium state	حالة التوازن
Equivalent point	نقطة التكافؤ
Equivalent weight	الوزن المكافىء
Errors	اخطاء
Exchange of solvent	استبدال المذيب
Exitation energy level	مستوى الطاقة المثارة
Exothermic	يعطي طاقة الى الجو المحيط به
Expression	تعبير
Extended range	مادى متمدد

—F—

Families	عوائل
Film	غشاء
Filteration	ترشيح
Filter paper	ورق الترشيح
Filters	المرشحات
Final preducts	النواتج النهائية
Finit Solubillity	قابلية ذوبان واطئة جدا
First ionisotion potential	جهد التأين الاول
Flocculation	تلبد
Fluidity	سيولة
Formality	فورمالية
Fractional precipitation	الترسيب الجزئي
Fractional purity	النقاوة الجزئية
Free bases	القواعد الحرة
Frequency	تردد

— G —

Gas analysis	تحليل غازي
Gastro Intestind tract	القناة الهضمية
Glucose	سكر الكلوكوز
Gram atomic weight	الوزن الذري الغرامي

Gram equivalent weight	الوزن المكافىء الغرامي
Gram moleculan weight	الوزن الجزيئي الغرامي (المول)
Gravimetric analysis	التحليل الوزني
Ground state level...	مستوى طاقة السكون أم الاستقرار
Groups	مجاميع

-H-

Half life time	فترة عمر النصف
Heterogeneous	غير متجانس
Homogeneous	متجانس
Honey coml	قرص العسل
Huge error	خطأ هائل
Hydrated	مائي
Hydrolysis	تحلل مائي
Hydrophobic colloids	الفرديات النافرة
Hydrophylic	الجاذبة للماء
Hydrostatic theory	النظرية الهيدروستاتيكية
Hypertonic	المحاليل التي ضغطها الحلولي أعلى من الضغط الحلولي للدم
Hypotonic	المحاليل التي ضغطها الحلولي أقل من الضغط الحلولي للدم

-I-

Impergnate	ينقع
Incubation	فترة الحضانة
Incubator	حاضنة
Indefinite expandibility	تمدد غير محدود
Indicators	دلائل
Indirect method	الطريقة غير المباشرة
Infectivns	التلوثات المرضية
Inorganic chemistry	الكيمياء اللاعضوية
Inorganic quantitatiue	التحليل الكمي اللاعضوي
Intensity	شدة
Interchangeably	بديلتين ، معوضتين

Interface	السطح البيني
Interfacial	بين السطحين
Interferance	تداخـــل
International System S I	النظام العالمي
Instrumental error	الأخطاء الجهازية
Insitrumental method of analysis	طريقة التحليل الآني
Iodimetry	القياس اليودي
Iodometry	القياس اليودوي
Ionic bond	اصرة أيونية
Ionic compound	المركبات الأيونية
Ionic solution	محلول أيوني
Ionic strength	الشدة الأيونية
Ionic theory	النظرية الأيونية
Ionization	تأين
Ionization constant	ثابت التأين
Ionization potential	جهد التأين
Iom pair electrons	زوج الألكترونات الوحيدة
Isoelectric point	نقطة تساوي الجهد الكهربائي
Isotonic	متساوي في القوة
Isotopes	النظائر

- K-

Kinetic theory	النظرية الحركية

- L-

Law of mass action	قانون فعل الكتلة
Lewis Formula	صيغة لويس
Light spots	بقع ضوئية
Lipids	شحوم
Liquid state	الحالة السائلة
Litmus	صبغة عباد شمس
Living Cells membrane	غشاء الخلايا الحية

Long period	دورات طويلة
Low of constant proportions	قانون النسب الثابتة
Low of conservation of matter	قانون حفظ الكتلة
Liyophilic colloids	الغرويات الليوفولية
Lyophobic colloids	الغرويات اللايوفوبية

-M-

Macro Molecules	جزيئات كبيرة
Magnetic Quantum Number	العدد الكمي المغناطيسي
Mass	كتلة
Mass number	العدد الكتلي
Mass spectrometer	مطياف الكتلة
Mass spectroscopy	تحليل الكتلة باستخدام المطياف
Matching	مماثلة أو مناظرة
Matter	مادة
Maximum absorption	الحد الأعلى للامتصاص
Maximum buffering capacity	الحد الأعلى لقابلية استيعاب المحلول المنظم
Maximu peak	أعلى قمة
Maximm transmittance	الحد الأعلى للنفوذ
Measuing cylinders	اسطوانات القياس
Measuring or Volumetric flasks	دوارق القياس
Mechanism	ميكانيكية
Membranc	غشاء
Mesons	الميزونات
Metal	فلتر
Metallurgical processes	عمليات التعدين
Methodic errors	الأخطاء الناتجة عن طبيعة الطريقة المستخدمة
Metric System	النظام المتري

Minimum absorbtion	الحد الادنى للأمتصاص
Minimum transmittance	الحد الأدنى للنفوذ
Mixing immiscible solvents	خلط المذيبات غير القابلة للأمتزاج
Mixture	خليط . مزيج
Molar absorption	الأمتصاص الجزيئي
Molar absorptivity	الأمتصاص الجزيئي
Molar extinction coefficient	معامل الأنقراض الجزيئي
Molarity	جزيئية . مولارية
Molar solution	محلول مولاري
Molecular orbital	الأوربتالات الجزيئية
Molecular orbitals theory	نظرية الأوربتالات الجزيئية
Molecular solution	المحلول الجزيئي
Molecular weight	الوزن الجزيئي
Molecules	الجزيئات
Mole fraction	الكسر المولي
Monitoring badges	اشارة التنبيه
Monobasic Acids	حوامض أحادية القاعدة
Monochromatic light	شعاع احادي اللون
Monoprotic anions	الأيونات الأحادية السالبة

—N—

Natural Radioactivity	النشاط الأشعاعي الطبيعي
Nature	طبيعة
Neutralisation reaction	تفاعلات التعادل
Neutrino	النيوترونو
Noble gases	الغازات النبيلة
Noble metals	المعادن النادرة
Non - bonding electrons	الكترونات غير التآصرية
Non - electrolyte	الغير الكتروليتية
Non - hydrotropic ??	مادة غيرمتميعة

Non - ionic compounds	المركبات الغير أيونية
Non metals	اللافلزات
Non – polar	غير مستقطب
Normal aline solution	محلول الملح الطبيعي
Nuclear disintegration	النويات المنحلة
Nuclear fission	الانشطار النووي
Nuclear fusion	الاندماج النووي
Numerical terms	تعابير عددية
Numerical values	قيم عددية

– O –

Observed value	القيمة المقاسة . أ
Oil in water emulsion	مستحلب الزيت في الماء
Operative errors	الاخطاء التشغيلية
Opposite spin	عكس البرم
Optical absorption	الامتصاص الضوئي
Optical density	الكثافة الضوئية
Optically inactive	غير نشط ضوئيا
Optical properties	الخواص الضوئية
Orbital - Electron - Capture	الانحلال بحجز الالكترونات
Orbital	اوربتال
Orbits	اوربتالات
Ores	خامات
Osmosis	الحلول
Osmotic Pressure	الضغط الحلوي
Osmotic properties	الخواص التنافذية
Outer Shell	الغلاف الخارجي . غلاف التكافؤ
Oxidation Reduction Reactions	تفاعلات الاكسدة والاختزال
Oxidimetny	القياس بالاكسدة
Oxidizing Agent	عامل مؤكسد

– P –

Pair	زوج
Pairing	ازدواج

Parchment paper	ورق الرق
Partial	جزئي
Particulate nature of matter	النظريةالجسيمية (الدقيقة) للمادة
Part per Billion	اجزاء بالبليون
Part per Million	اجزاء بالمليون
Peak	انعقاف حاد
Percent transmission	النسبة المئوية للنفوذ
Period	الدورة
Periodic law	القانون الدوري
Periodic table	الجدول الدوري
Pe'rsonal error	الاخطاء الفردية
Peptisation	تبدد
Phosphorescence	خاصية التألق
Photoelectric effect	تأثير كهروضوئي
Photometer	جهاز قياس شدة الضوء
Photon	الفوتون
Physical Chemistry	الكيمياء الفيزياوية
Physical properties	الخواص الفيزياوية
Piaomolysis	انكماش
Pipettes	ماصات
Pitchblende	خام اليورانيوم
Polarity	استقطاب
Polarized light	الضوء المستقطب
Polar solvent	مذيب مستقطب
Polysacc harides	سكريات متعددة
Pores	ثقوب
Positron	البوزترون
Potentiometry	عتحليل بطريقة الجهد
Precipitated electrolysis	التحليل الكهربائي الترسيبي

Precipitation	ترسيب
precipitation method	طريقة الترسيب
precipitation Reactions	تفاعلات الترسيب
Precision	اتفاق – اتقان
Prefered solubility	الاذابة المفضلة
Primary	أولي
Ptimary standavd snbstance	مادة القياس الاولية
Principle quantum number	العدد الكمي الرئيسي أو الأساسي
Prism	موشور زجاجي
Produced	الناتجة
Projectile	القذيفة
Properties	خواص – صفات
Properties of matter	خواص المادة
Proteins	بروتينات
Protoplasim	المادة الحية
Prussian blue	صيغة بروسيا الزرقاء
Pulse	نبضة كهربائية
Pure	نقي

--Q--

Qualitative Analysis	التحليل النوعي أو الوصفي
Quantitative Analysis	التحليل الكمي
Quantitative Organic Analysis	التحليل الكمي العضوي

—R—

Radiation	اشعاع
Radicals	جذور
Radioacfive elements	العناصر المشعة
Radic	انصاف اقطار
Radins	نصف قطر
Rain_bow	قوس قزح
Random errors	الاخطاء العشوائية
Reactants	المواد المتفاعلة

Reaction	تفاعل
Reagent	كاشف . مادة كاشفة
Red blood carpuscles	كريات الدم الحمراء
Reducing agent	عامل مختزل
Reductimetry	تفاعلات الاختزال
Refractive index	معامل الانكسار
Regrouping	اعادة ترتيب المجاميع
Rejection	اهمال – حذف
Relative atomic mass	الكتلة الذرية النسبية
Relative error	الخطأ النسبي
Rentgen - Equivalent man	مكافيء رونتكن البشري
Representative elements	العناصر الممثلة
Reversible	عكسي
Rotation	دوران

– S –

Salt	ملح
Saturated Solution	محلول مشبع
Scale	مقياس
Scattering	تشتت – انتشار
Scintillation counter	العداد الوميضي
Scintillation crystals	بلورات الومضات
Science	يحلم
Second ionization potential	جهد التأين الثاني
Semi Log paper	ورق بياني شبه لوغاريتمي
Semi permeale membrane	الغشاء نصف الناضح
Semi solid mass	مادة شبه صلبة
Series	متسلسلة
Shape	شكل
Shared – pair electrons	زوج الالكترونات المشاركة
Sheilding	الحجب
Short perionds	دورات قصيرة

Shrinking	انكماش
Similar slements	الفلزات المتشابهة
Simple diffusion	نفوذ بسيط
Single bond	آصرة مفردة
Slight turbidity	تعكر خفيف
Slope	انحدار
Slow neutrons	النيوترونات البطيئة
Solid state	الحالة الصلبة
Soluble starch	محلول النشأ القابل للذوبان
Solubility	قابلية الذوبان
Solute	المادة المذابة
Solution	محلول
Solvent	المادة المذيبة
Specimans	عينات
Spectrophotomcter	مطياف جهاز قياس الطيف
Spectrophotometry Analysis	التحليل الطيفي
Spherical drope	قطرة كروية
Spining quantum number	العدد الكمي المغزلي
Stability factor	عامل الاستقرارية
Standard	قياسي
Standard atom	ذرة قياس
Standard deviation	الانحراف القياسي
Standardization	المعايرة
Standard series method	طريقة التسلسل القياسي
Standard solution	المحلول القياسي
Starch	نشا
State	حالة
State of acidosis	حالة الحموضية
State of alkalosis	حالة القاعدية
State of subdivision	حالة الانقسام
Stoichiometric or Equiv-	نسب أو حصص كيميائية

alent Proportions	متكافئة
Stoiciometric point	نقطة التكافؤ
Strong acid	حامض قوي
Strong buse	قاعدة قوية
Subsidary quantum number	العدد الكمي الثانوي
Substance	مادة
Super saturated solutions	محاليل فوق الاشباع
Surface phenomena	ظاهرة سطحية
Surface tension	الشد السطحي
Surpended solutions	المحاليل العالقة
Swell	ينتفخ
Swelling	انتفاخ
Synthetic	مخلل . مركب
Synovsis	ذبول
Systemic errors	الاخطاء النظامية

T-

Tannic Acid	حامض العفصيك
Target	حذف
Taut	مرتب
Technical erros	اخطاء فنية
Term	مصطلح
Test Tube	انبوب اختبار
Theory of bonding	نظرية التآصر
Thermal neutron	النيوترون الحراري
Thioxy tropy	ظاهرة فقدان بعض الجلاتينات لمائها عند تركها ساكنة راكدة
Titer	المعامل التصحيحي
Titrant	المحلول المسحح
Titration	التسحيح – التنقيط
Tomography	
Traces	بقايا – اثور

Transmittance	نفوذية الضوء
Transmitted light	الضوء النافذ
Transverse waves	موجات مستعرضة
Tribasic Acids	حوامض ثلاثية القاعدية
Tritium	الهيدروجين
True solution	محلول حقيقي
True value	القيمة أو الحقيقية
Tumer	ورم خبيث
Tyndall effect	تأثير تندل
Type	نوع

—U—

Ultra - microscope	المجهر الخارق
Unbound proteins	بروتينات غير مرتبطة
Undissociated	غير متفكك
Unhydrated cations	الايونات الموجبة غير المائية
Unhydrolysed salt	الملح الغير متحلل
Unit	وحدة
ULanium series	سلالة اليورانيوم
Unsaturated solutions	المحاليل غير المشبعة
Unshared - pair electons	زوج الالكترونات غير المشاركة

—V—

Valance bond theory	نظرية الآصرة التكافؤية
Valance electrons	الكترونات التكافؤ
Valance shell	غلاف التكافؤ
Value	قيمة
Vibration	تذبذب
Viscosity	لزوجة
Volatilization	التطاير
Volume	حجم
Volumetric Analysis	التحليل الحجمي

—W—

Water in oil	مستحلب الماء في الزيت
Wave length	طول الموجة

Wave's frequency	تردد الموجة
Weak acid	حامض ضعيف
Weak base	قاعدة ضعيفة
Weeping	تهدل . ذبول
Weight	وزن

-Z-

Zigzag	حركة متعرجة
Zwitter ion	الايون الهجين

جدول رقم (١) الاوزان الذرية النسبية للعناصر مع اساس $^{12}C = 12$

اسم العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري
Actinium	Ac	89	——
Aluminium	Al	13	26.9815
Americium	Am	95	——
Antimony	Sb	51	121.75
Argon	Ar	18	39.948
Arsenic	As	33	74.9216
Astatine	At	85	——
Barium	Ba	56	137.34
Berkelium	Bk	97	——
Beryllium	Be	4	9.01218
Bismuth	Bi	83	208.9806
Boron	B	5	10.81
Bromine	Br	35	79.904
Cadmium	Cd	48	112.40
Caesium	Cs	55	132.9055
Calcium	Ca	20	40.08
Californium	Cf	98	——
Carbon	C	6	12.011
Cerium	Ce	58	140.12
Chlorine	Cl	17	35.453
Chromium	Cr	24	51.996
Cobalt	Co	27	58.9332
Copper	Cu	29	63.54
Curium	Cm	96	——
Dysprosium	Dy	66	162.50
Einsteinium	Es	99	——
Erbium	Er	68	167.26
Europium	Eu	63	151.96
Fermium	Fm	100	——
Fluorthe	F	9	18.9984
Francium	Fr	87	——
Gadolinium	Gd	64	157.25
Gallium	Ga	31	69.72
Germanium	Ge	32	72.59
Gold	Au	79	196.9665
Hafnium	Hf	72	178.49
Helium	He	2	4.00260
Holmium	Ho	67	164.9303
Hydrogen	H	1	1.0080
Indium	In	49	114.82
Iodine	I	53	126.9045
Iridium	Ir	77	192.22
Iron	Fe	26	55.847
Krypton	Kr	36	83.80
Lanthanum	La	57	138.9055
Lead	Pb	82	207.2
Lithium	Li	3	6.94
Lutetium	Lu	71	174.97
Magnesium	Mg	12	24.305
Manganese	Mn	25	54.9380
Mendelevium	Md	101	——

اسم العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري
Mercury	Hg	80	200.59
Molybdenum	Mo	42	95.94
Neodymium	Nd	60	144.24
Neon	Ne	10	20.179
Neptunium	Np	93	——
Nickel	Ni	28	58.71
Niobium	Nb	41	92.9064
Nitrogen	N	7	14.0067
Nobelium	No	102	——
Osmium	Os	76	190
Oxygen	O	8	15.9994
Palladium	Pd	46	106.4
Phosphorus	P	15	30.9738
Platinum	Pt	78	195.90
Plutonium	Pu	94	——
Polonium	Po	84	——
Potassium	K	19	39.102
Praseodymium	Pr	59	140.9077
Promethium	Pm	61	——
Protactinium	Pa	91	——
Radium	Ra	88	——
Radon	Rn	86	——
Rhenium	Re	75	186.2
Rhodium	Rh	45	102.9055
Rubidium	Rb	37	85.407
Ruthenium	Ru	44	101.07
Samarium	Sm	62	150.4
Scandium	Sc	21	44.9559
Selenium	Se	34	78.96
Silicon	Si	14	28.086
Silver	Ag	47	107.868
Sodium	Na	11	22.9898
Strontium	Sr	38	87.62
Sulphur	S	16	32.06
Tantalum	Ta	73	180.947
Technetium	Tc	43	——
Tellurium	Te	52	127.60
Terbium	Tb	65	158.9254
Thallium	Tl	81	204.37
Thorium	Th	90	232.0381
Thulium	Tm	69	168.9342
Tin	Sn	50	118.69
Titanium	Ti	22	47.90
Tungsten	W	74	183.85
Uranium	U	92	238.029
Vanadium	V	23	50.941
Xenon	Xe	54	131.30
Ytterbium	Yb	70	173.04
Yttrium	Y	39	88.9059
Zinc	Zn	30	65.37
Zirconium	Zr	40	91.22

الجدول رقم (2) الحوامض المركزة

الاسم	الصيغة	الكثافة النوعية	النسبة بالوزن	العيارية التقريبية
حامض الخليك (ثلجي)	CH_3COOH	1·05	99·5%	17N
حامض الهيدروكلوريك	HCl	1·19	38%	12N
حامض الهيدروبروميك	HBr	1·49	48%	9N
حامض الهيدروفلوريك	HF		48%	27N
حامض الهيدروآيوديك	HI	1·70	57%	7N
حامض النتريك	HNO_3	1·42	70%	16N
حامض البركلوريك	$HClO_4$	1·54	60%	9N
حامض الفوسفوريك	H_3PO_4	1·69	85%	45N
حامض الكبريتيك	H_2SO_4	1·84	96%	36N

الجدول رقم (3) المحاليل المنظمة

Buffer Solutions

pH			المحلول
38°C	25°C	12°C	
1.50	1.48	–	0.1M $KHC_2O_4.2H_2O$ + $H_2C_2O_4.2H_2O$
2.08	2.07	–	0.1 M HCL. 0.09 M KCl
–	3.57	–	$KHC_4H_4O_6$ ترترات البوتاسيوم الحامضية
4.015	4.005	4.000	0.05M $KHC_8H_8O_4$ فثالات البوتاسيوم الحامضية
4.65	4.64	4.65	0.1M CH_3COOH + 0.1M CH_3COONa
6.84	6.85	–	0.025M KH_2PO_4 + 0.025M $Na_2HPO_4.12H_2O$
9.07	9.18	–	0.05M $Na_2B_4O_7.12H_2O$

الجدول رقم (4)

الجدول التالي يعطي قيم مدى pH 2.61–12.8 في درجة (18°C) وهو يعطي مثالاً على المزيج المنظم الشامل Universal buffer mixture. يذاب مزيج من 6·008غم من حامض السيتريك Citric Acid (A.R.), 3·893غم من فوسفات البوتاسيوم الثنائية الهيدروجين Potassium (A.R.) dihydrogen phosphate, 1·709غم من حامض البوريك Boric (A.R.) acid و 5·366غم من ثنائي اثيل حامض الباربيتوريك diethyl (A.R) barbituric acid يذاب هذا المزيج في لتر واحد من الماء المقطر يعطي الجدول قيم pH المختلفة في درجة 18م لمزيج من 100مل من المحلول اعلاه مع حجوم مختلفة (X) من محلول 0.2N هيدروكسيد الصوديوم(0.2N NaOH Solution)الخالي من الكاربونات.

X(ml)	pH	X(ml)	pH
36.5	5.8	2.0	2.6
38.9	6.0	4.3	2.8
41.2	6.2	6.4	3.0
43.5	6.4	8.3	3.2
46.0	6.6	10.1	3.4
48.3	6.8	11.8	3.6
50.6	7.0	15.5	4.0
52.9	7.2	17.6	4.2
55.8	7.4	19.9	4.4
58.6	7.6	22.4	6.4
61.7	7.8	24.8	4.8
63.7	8.0	27.1	5.0
65.6	8.2	29.0	5.2
67.5	8.4	31.8	5.4

$X_{(ml)}$	PH	$X_{(ml)}$	pH
69.3	8.6	24.1	5.6
71.0	8.8	84.9	10.8
72.7	9.0	86.0	11.0
74.0	9.2	87.7	11.2
75.9	9.4	89.7	11.4
77.6	9.6	92.0	11.6
79.3	9.8	95.0	11.8
80.8	10.0	99.6	12.0
82.0	10.2	—	—
82.9	10.4	—	—
83.9	10.6	—	—

الجدول رقم (5)

قيمة الـ pHلالمحلول 0.1M HCl و 0.1M NaOH في مختلف درجات الحرارة

درجة الحرارة	0.1M HCl	0.1M NaOH
0°	1.10	13.62
10°	1.10	13.43
15°	1.10	13.24
20°	1.10	13.06
25°	1.10	13.88
30°	1.10	12.72
35°	1.10	12.57
40°	1.10	12.42
45°	1.10	12.42
50°	1.10	12.28
55°	1.1	12.02
60°	1.11	11.90

الجدول رقم (6)
قيمة pH التقريبية لبعض محاليل المواد المعروفة في حوالي درجة حرارة الغرفة

pH	المولارية		المادة
2.8	مشبع	Benzoic acid	حامض البنزويك
5.3	1.0	Boric acid	حامض البوريك
2.1	1.0	Citric acid	حامض السيتريك
2.6	10.0	Citric acid	حامض السيتريك
1.1	1.0	Hydrochloric acid	حامض الهيدروكلوريك
1.3	1.0	Oxalic acid	حامض الاوكساليك
2.4		Salicylic acid	حامض الساليسيليك
2.7	1.0	Succinic acid	حامض السكسنيك
2.0	1.0	Tartaric acid	حامض التارتاريك
11.3	1.0	Ammonia (aqueous)	محلول الامونيا المائي
4.6	50.0	Ammonium alum	شب الامونيوم
4.6	1.0	Ammonium chloride	كلوريد الامونيوم
6.4	1.0	Ammonium oxalate	اوكزالات الامونيوم
4.0	1.0	Ammonium phosphate (primary)	فوسفات الامونيوم الاولية
7.9	1.0	Ammonium phosphate (secondary)	فوسفات الامونيوم الثانوية
5.5	1.0	Ammonium sulphate	كبريتات الامونيوم
9.2	1.0	Borax	البوراكس
12.4		Calcium hydroxide	هيدروكسيد الكالسيوم

الجدول رقم (7) قيمة الـ pH لمحاليل بعض المواد

pH	المولارية		المـادة
9.7	0.1	Potassium acetate	خلات البوتاسيوم
4.2	0.1	Potassium alum	شب البوتاسيوم
8.2	0.1	Potassium bicarbonate	بيكاربونات البوتاسيوم
11.5	0.1	Potassium carbonate	(١) كاربونات البوتاسيوم
3.7	0.1	dihydrogen citrate	سيترات البوتاسيوم
3.8	0.02	dihydrogen citrate	ثنائية الهيدروجين
2.7	0.1	Potassium oxalate	(٢) اوكزالات البوتاسيوم الحامضية
4.5	0.1	Potassium phosphate (primary)	فوسفات البوتاسيوم الاولية
8.9	0.1	Sodium acetate	خلات الصوديوم
8.0	0.1	Sodium benzoate	بنزوات الصوديوم
8.3	0.1	Bicarbonate	بيكاربونات الصوديوم
1.4	0.1	Sodium bisulphate	بيكاربونات الصوديوم
11.5	0.1	Sodium carbonate	كاربونات الصوديوم
11.0	0.01	Sodium carbonate	كاربونات الصوديوم
12.9	0.1	Sodium hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم
4.5	0.1	Sodium phosphate	فوسفات الصوديوم الاحادية
9.2	0.1	Sodium phosphate (secondary)	فوسفات الصوديوم الثنائية
11.7	0.01	Sodium phosphate (tertiary)	فوسفات الصوديوم الثلاثية
2.1	0.01	Sulphamic acid	حامض السلفاميك

الجدول رقم (8) تحضير محاليل البفر

Preparation of Buffer Solutions

(pH ranging from 1.10 to 12.90; $t = 20\,^{\circ}C$)

Stock solutions

Solution No. 1: hydrochloric acid, 0.1*N*.
Solution No. 2: glycocoll NH_2CH_2COOH (aminoacetic acid, glycin), 0.1*N* (7.507 g of glycocoll + 5.85 g of NaCl in one litre).
Solution No. 3: potassium hydrophthalate, $KHC_8H_4O_4$ 0.2*M* (40.846 g in one litre).
Solution No. 4: sodium citrate, 0.1*M* (21.014 g of $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$+ + 200 ml of 1*N* NaOH solution in one litre).
Solution No. 5: caustic soda, 0.1*N*.
Solution No. 6: potassium dehydrophosphate, 1/15*M* (9.073 g of KH_2PO_4 in one litre).
Solution No. 7: sodium hydrophosphate, 1/15*M* (11.866 g of $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ in one litre).
Solution No. 8: sodium tetraborate, 0.05*M* (12.367 g of H_3BO_3 + + 100 ml of 1*N* NaOH solution in one litre).

Chemically pure sodium chloride is recrystallized twice and dried at a temperature of 120 °C; chemically pure boric acid is recrystallized twice out of boiling water and dried at a temperature of not over 80 °C; chemically pure potassium dehydrophosphate is recrystallized twice and dried at a temperature of ١٢٥-120 °C; chemically pure sodium hydrophosphate is recrystallized twice (during the last crystallization, the temperature of the solution must not be over 90 °C), then damped with water and dried for two days in a thermostat at a temperature of 36 °C; chemically pure citric acid is recrystallized twice (during the last crystallization, the temperature must not be higher than 60 °C); potassium hydrophthalate is recrystallized twice and dried at a temperature of 110-120 °C.

A, Buffer Solutions with pH 1.10-3.50 (HCl-NH_2CH_2COOH)

Every given amount of the solution (solution No. 2, see above) is brought up to 100 ml with solution No. 1 (see above)

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.1	5.7	6.6	7.5	8.4	9.3	10.2	11.1	12.0	12.8	13.7
2	14.6	15.4	16.2	17.0	17.8	18.6	19.4	20.2	21.0	21.8
3	22.6	23.2	23.9	24.5	25.2	25.8	26.4	27.0	27.7	28.3
4	28.0	29.4	30.0	30.5	31.1	31.6	32.0	32.5	32.9	33.4
5	33.8	34.2	34.6	35.0	35.4	35.8	36.2	36.7	37.1	37.6
6	38.0	38.4	38.7	39.1	39.4	39.8	40.2	40.6	40.9	41.3
7	41.7	42.1	42.4	42.8	43.1	43.5	43.9	44.2	44.6	44.9

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	45.3	45.6	46.0	46.3	46.7	47.0	47.4	47.8	48.1	48.5
9	48.9	49.2	49.5	49.8	50.1	50.4	50.7	51.0	51.3	51.6
2.0	51.9	52.2	52.5	52.8	53.1	53.4	53.7	54.0	54.3	54.6
1	54.9	55.2	55.4	55.7	55.9	56.2	56.5	56.7	57.0	57.3
2	57.6	[illegible]	58.2	58.4	58.7	59.0	59.3	59.5	59.8	60.0
3	60.3	60.6	61.0	61.3	61.7	62.0	62.3	62.6	63.0	63.3
4	63.6	63.9	64.2	64.5	64.8	65.1	65.4	65.7	66.0	66.3
5	66.6	66.9	37.2	67.5	67.8	68.1	68.4	68.7	69.0	69.3
6	69.6	69.9	70.2	70.5	70.8	71.1	71.4	71.8	72.1	72.5
7	72.8	73.1	73.4	73.8	74.1	74.4	74.7	75.0	75.4	75.7
8	76.0	76.3	76.6	77.0	77.3	77.6	77.9	78.2	[illegible].6	78.9
9	79.2	76.5	79.8	80.1	80.4	80.7	81.0	81.3	[illegible].5	81.8
3.0	82.1	82.4	82.7	82.9	83.2	83.5	83.8	84.0	84.3	84.5
1	84.5	85.0	85.3	85.5	85.8	86.0	86.2	86.4	86.7	86.9
2	8[illegible]1	87.3	87.5	87.6	88.0	88.2	88.4	88.6	88.8	89.0
3	[illegible].2	69.4	89.6	89.7	89.9	90.1	90.3	90.5	90.6	90.8
4	91.0	91.2	91.3	91.5	91.6	91.8	91.9	92.1	92.2	92.4
5	92.5									

B. Buffer Solutions with pH 1.10-4.96 (HCl-$NaH_2C_6H_5O_7$)

Every given amount of the solution (solution No. 4, see p. 255) is brought up to 100 ml with solution No. 1 (*ibid*)

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.1	4.8	5.6	6.4	7.1	7.8	8.4	9.0	9.6	10.1	10.6
2	11.1	11.6	12.1	12.5	13.0	13.5	14.0	14.5	14.9	15.4
3	15.9	16.2	16.6	16.9	17.3	17.6	17.9	18.3	18.6	19.0
4	19.3	19.6	19.9	20.2	20.5	20.8	21.1	21.4	21.6	21.9
5	22.2	22.4	22.7	22.9	23.2	23.4	23.6	23.9	24.1	24.4
6	24.6	24.8	25.0	25.2	25.4	25.6	25.8	26.0	26.1	26.3
7	26.5	26.7	26.9	27.0	27.2	27.4	27.6	27.7	27.9	28.0
8	28.2	28.3	28.5	28.6	28.8	28.9	29.0	29.1	29.3	29.4
9	29.5	29.6	29.7	29.9	30.0	30.1	30.2	30.3	30.4	30.5
2.0	30.6	30.7	30.8	31.0	31.1	31.2	31.3	31.4	31.5	31.6
1	31.7	31.8	31.9	31.9	32.0	32.1	32.2	32.3	32.4	32.5
2	32.6	32.7	32.8	32.9	33.0	33.1	33.2	33.3	33.4	33.5
3	33.6	33.7	33.8	33.8	33.9	34.0	34.1	34.2	34.3	34.4
4	34.5	34.6	34.7	34.8	34.9	35.0	35.1	35.2	35.2	35.3

pH	٠	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
5	35.4	35.5	35.6	35.7	35.8	35.9	36.0	36.1	36.2	36.3
6	36.4	36.5	36.6	36.7	36.8	36.9	37.0	37.1	37.1	37.2
7	37.3	37.4	37.5	37.6	37.7	37.8	37.9	38.0	38.1	38.2
8	38.3	38.4	38.5	38.6	38.7	38.8	38.9	39.0	39.1	39.2
9	39.3	39.4	39.5	39.6	39.7	39.8	39.9	40.0	40.1	40.2
3.0	40.3	40.4	40.5	40.7	40.8	40.9	41.0	41.1	41.3	41.4
1	41.5	41.6	41.7	41.8	41.9	42.0	42.1	42.3	42.4	42.6
2	42.7	42.8	42.9	43.1	43.2	43.3	43.4	43.6	43.7	43.9
3	44.0	44.1	44.3	44.4	44.6	44.7	44.8	45.0	45.1	45.3
4	45.4	45.5	45.7	45.8	46.0	46.1	46.2	46.4	46.5	46.7
5	46.8	47.0	47.1	47.3	47.4	47.6	47.8	47.9	48.1	48.2
6	48.4	48.6	48.8	48.9	49.1	49.3	49.5	49.6	49.8	49.9
7	50.1	50.3	50.5	50.6	50.8	51.0	51.2	51.4	51.5	51.7
8	51.9	52.1	52.3	52.5	52.7	52.9	53.1	53.3	53.4	53.6
9	53.8	54.0	54.2	54.5	54.7	54.9	55.1	55.3	55.6	55.8
4.0	56.0	56.3	56.5	56.8	57.0	57.3	57.5	57.8	58.0	58.3
1	58.5	58.7	59.0	59.2	59.5	59.7	60.0	60.3	60.5	60.8
2	61.1	61.4	61.7	62.0	62.3	62.6	62.9	63.3	63.6	64.0
3	64.3	64.7	65.1	65.4	65.7	66.0	66.4	66.8	67.1	67.5
4	67.9	68.3	68.7	69.0	69.4	69.8	70.2	70.6	71.1	71.5
5	71.9	72.4	72.9	73.4	73.9	74.4	74.9	75.4	75.9	76.4
6	76.9	77.4	78.0	78.5	79.1	79.6	80.1	80.6	81.2	81.7
7	82.2	82.8	83.3	83.9	84.4	85.0	85.6	86.2	86.8	87.4
8	88.0	88.7	89.4	90.0	90.7	91.4	92.2	93.1	93.9	94.8
9	95.6	96.3	97.1	97.8	98.5	99.3	100.0			

C. Buffer Solutions with pH 2.20-3.80 (HCl-$KHC_8H_4O_4$)

50.0 ml of solution No. 3 (see p. 253) is added to every given amount of the solution (solution No. 1, *ibid*), and the amount of the mixture is brought up to 200 ml with water

pH	٠	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
2.2	93.20	92.50	91.80	91.10	90.40	89.70	89.00	88.30	87.60	86.90
3	86.20	85.50	84.80	84.10	83.40	82.70	82.00	81.30	80.60	79.90
4	79.20	78.54	77.88	77.22	76.56	75.90	75.24	74.58	73.92	73.26
5	72.60	71.94	71.28	70.62	69.96	69.30	68.64	67.98	67.32	66.66
6	66.00	65.34	64.68	64.02	63.36	62.70	62.04	61.38	60.72	60.06
7	59.40	58.76	58.12	57.48	56.84	56.20	55.56	54.92	54.28	53.64

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	53.00	52.38	51.76	51.14	50.52	49.90	49.28	48.66	48.04	47.42
9	46.80	46.20	45.60	45.00	44.40	43.80	43.20	42.60	42.00	41.40
3.0	40.80	40.22	39.64	39.06	38.48	37.90	37.32	36.74	36.16	35.58
1	35.00	34.44	33.88	33.32	32.78	32.24	31.70	31.16	30.64	30.12
2	29.60	29.08	28.56	28.04	27.54	27.04	26.54	26.04	25.56	25.08
3	24.60	24.12	23.64	23.16	22.68	22.20	21.72	21.26	20.80	20.34
4	19.90	19.46	19.02	18.58	18.16	17.74	17.32	16.90	16.50	16.10
5	15.70	15.30	14.90	14.52	14.16	13.80	13.44	13.08	12.72	12.36
6	12.00	11.66	11.32	10.98	10.64	10.30	9.96	9.62	9.28	8.94
7	8.60	8.26	7.92	7.58	7.24	6.90	6.58	6.26	5.94	5.62
8	5.30									

D. Buffer Solutions with pH 4.00-6.20 ($NaOH$-$KHC_8H_4O_4$)

50.0 ml of solution No. 3 (see p. 253) is added to every given amount of the solution (solution No. 5, ibid), and the amount of the mixture is brought up to 200 ml with water

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4.0	0.80	1.14	1.46	1.80	2.12	2.46	2.78	3.12	3.44	3.78
1	4.10	4.44	4.76	5.10	5.42	5.76	6.08	6.42	6.74	7.08
2	7.40	7.74	8.08	8.42	8.78	9.14	9.50	9.86	10.24	10.62
3	11.00	11.38	11.76	12.14	12.54	12.94	13.34	13.74	14.16	14.58
4	15.00	15.42	15.84	16.26	16.68	17.10	17.54	17.98	18.42	18.86
5	19.30	19.76	20.24	20.72	21.22	21.72	22.22	22.74	23.26	23.78
6	24.30	24.84	25.38	25.92	26.46	27.00	27.54	28.08	28.62	29.16
7	29.70	30.26	30.82	31.38	31.94	32.50	33.08	33.66	34.24	34.82
8	35.40	35.98	36.56	37.14	37.74	38.34	38.94	39.54	40.16	40.78
9	41.40	42.04	42.68	43.32	43.96	44.60	45.22	45.84	46.46	47.08
5.0	47.70	48.32	48.94	49.56	50.18	50.80	51.42	52.04	52.66	53.28
1	53.90	54.50	55.10	55.70	56.30	56.90	57.50	58.10	58.70	59.30
2	59.90	60.50	61.10	61.70	62.28	62.86	63.44	64.02	64.58	65.14
3	65.70	66.24	66.78	67.32	67.84	68.36	68.88	69.40	69.90	70.40
4	70.90	71.38	71.86	72.34	72.82	73.30	73.76	74.22	74.68	75.14
5	75.60	76.04	76.46	76.88	77.30	77.72	78.12	78.52	78.92	79.32
6	79.70	80.08	80.44	80.80	81.14	81.48	81.82	82.14	82.46	82.78
7	83.10	83.40	83.70	84.00	84.30	84.60	84.88	85.16	85.44	85.72
8	86.00	86.28	86.56	86.84	87.10	87.36	87.62	87.88	88.12	88.36
9	88.60	88.84	89.08	89.32	89.56	89.80	90.02	90.24	90.46	90.68
6.0	90.30	91.10	91.30	91.50	91.70	91.90	92.08	92.26	92.44	92.62
1	92.80	92.96	93.10	93.24	93.36	93.48	93.60	93.70	93.80	93.90
2	94.00									

E. Buffer Solutions with pH 4.96-6.69 ($NaOH \cdot NaH_2C_6H_5O_7$)

Every given amount of the solution (solution No. 5, p. 253) is brought up to 100 ml with solution No. 4 (*ibid*)

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4.9	—	—	—	—	—	—	0.0	0.9	1.8	2.7
5.0	3.6	4.3	5.0	5.6	6.3	7.0	7.5	8.1	8.6	9.2
1	9.7	10.2	10.8	11.3	11.8	12.4	12.9	13.4	13.9	14.4
2	14.9	15.4	15.9	16.5	17.0	17.5	17.9	18.3	18.8	19.2
3	19.8	20.0	20.4	20.8	21.2	21.6	22.0	22.4	22.9	23.3
4	23.7	24.1	24.5	24.9	25.3	25.7	26.1	26.5	26.9	27.3
5	27.7	28.0	28.4	28.7	29.1	29.4	29.7	30.0	30.4	30.7
6	31.0	31.3	31.6	31.9	32.2	32.5	32.8	33.1	3[illegible].4	33.7
7	34.0	34.3	34.5	34.8	35.0	35.3	35.5	35.8	36.[illegible]	[illegible]6.2
8	36.4	36.6	36.8	37.1	37.3	37.5	37.7	37.9	38.1	38.3
9	38.5	38.7	38.0	39.1	39.3	39.5	39.7	39.9	40.0	40.2
6.0	40.4	40.6	40.8	41.0	41.2	41.4	41.5	41.6	41.7	41.9
1	42.0	42.1	42.3	42.4	42.6	42.7	42.8	43.0	43.1	43.3
2	43.4	43.5	43.6	43.8	44.0	44.1	44.2	44.3	44.4	44.5
3	44.6	44.7	44.8	44.9	45.0	45.1	45.2	45.3	45.3	45.4
4	45.5	45.6	45.7	45.7	45.8	45.9	46.0	46.1	46.1	46.2
5	46.3	46.4	46.5	46.5	46.6	46.7	46.8	46.8	46.9	46.9
6	47.0	47.1	47.1	47.2	47.2	47.3	47.3	47.4	47.4	47.5

F. Buffer Solutions with pH 4.80-8.00 ($KH_2PO_4 \cdot Na_2HPO_4$)

Every given amount of the solution (solution No. 7, p. 253) is brought up to 100 ml with solution No. 6 (*ibid*)

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4.8	0.35	0.37	0.39	0.41	0.43	0.45	0.48	0.51	0.54	0.57
9	0.60	0.63	0.66	0.69	0.72	0.75	0.79	0.83	0.87	0.91
5.0	0.95	0.99	1.03	1.07	1.11	1.15	1.19	1.23	1.27	1.31
1	1.35	1.39	1.43	1.47	1.51	1.55	1.60	1.65	1.70	1.75
2	1.80	1.85	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10	2.15	2.20	2.25
3	2.30	2.37	2.44	2.51	2.58	2.65	2.72	2.79	2.86	2.93
4	3.00	3.09	3.18	3.27	3.36	3.45	3.54	3.63	3.72	3.81
5	3.90	3.99	4.08	4.17	4.26	4.35	4.46	4.57	4.68	4.79
6	4.90	5.02	5.14	5.26	5.38	5.50	5.62	5.75	5.90	6.05
7	6.20	6.35	6.50	6.70	6.85	7.00	7.20	7.35	7.55	7.70
8	7.90	8.10	8.25	8.45	8.60	8.80	9.00	9.20	9.40	9.60
9	9.80	10.0	10.2	10.4	10.6	10.8	11.1	11.3	11.6	11.8

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6.0	12.1	12.4	12.7	12.9	13.2	13.5	13.8	14.1	14.4	14.7
1	15.0	15.3	15.7	16.0	16.4	16.7	17.0	17.4	17.7	18.1
2	18.4	18.7	19.1	19.4	19.8	20.1	20.5	20.9	21.3	21.7
3	22.1	22.5	22.9	23.4	23.8	24.2	24.6	25.1	25.6	26.0
4	26.4	26.9	27.3	27.8	28.2	28.7	29.2	29.7	30.3	30.8
5	31.3	31.9	32.4	33.0	33.5	34.1	34.7	35.3	35.9	36.5
6	37.1	37.7	38.3	38.9	39.4	40.0	40.6	41.2	41.8	42.4
7	43.0	43.6	44.2	44.8	45.4	46.0	46.6	47.3	47.9	48.6
8	49.2	49.8	50.4	51.0	51.6	52.2	52.8	53.4	54.0	54.6
9	55.2	55.8	56.4	57.0	57.6	58.2	58.8	59.4	60.0	60.6
7.0	61.2	61.8	62.4	63.0	63.6	64.2	64.8	65.4	65.9	66.5
1	67.0	67.6	68.1	68.7	69.2	69.8	70.4	70.9	71.5	72.0
2	72.6	73.2	73.7	74.3	74.8	75.4	75.9	76.3	76.8	77.2
3	77.7	78.1	78.6	79.0	79.5	79.9	80.3	80.7	81.0	81.4
4	81.8	82.1	82.5	82.8	83.2	83.5	83.8	84.2	84.5	84.9
5	85.2	85.5	85.9	86.2	86.6	86.9	87.2	87.5	87.9	88.2
6	88.5	88.8	89.1	89.3	89.6	89.9	90.2	90.4	90.7	90.9
7	91.2	91.4	91.7	91.9	92.2	92.4	92.6	92.9	93.1	93.4
8	93.6	93.8	94.0	94.2	94.4	94.6	94.8	95.0	95.1	95.3
9	95.5	95.6	95.8	95.9	96.1	96.2	96.3	96.5	96.6	96.8
8.0	96.9									

G. Buffer Solutions with pH 7.71-9.23 ($Na_2B_4O_7$-HCl)

Every given amount of the solution (solution No. 8, p. 253) is brought up to 100 ml with solution No. 1 (*ibid*)

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7.7	—	52.5	52.6	52.7	52.8	52.9	53.0	53.1	53.2	53.3
8	53.4	53.5	53.6	53.7	53.85	53.95	54.1	54.25	54.4	54.55
9	54.65	54.75	54.85	55.0	55.1	55.25	55.35	55.5	55.6	55.75
8.0	55.85	56.0	56.1	56.25	56.35	56.5	56.6	56.75	56.9	57.0
1	57.15	57.25	57.4	57.5	57.65	57.8	57.95	58.1	58.3	58.45
2	58.65	58.8	59.0	59.2	59.4	59.6	59.8	60.0	60.2	60.45
3	60.7	60.95	61.15	61.4	61.6	61.85	62.05	62.3	62.5	62.7
4	62.95	63.2	63.45	63.65	63.9	64.1	64.35	64.65	64.8	65.0
5	65.25	65.5	65.75	66.05	66.3	66.6	66.9	67.2	67.5	67.75
6	68.0	68.25	68.55	68.8	69.1	69.4	69.7	70.0	70.4	70.8

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	71.2	71.6	72.0	72.4	72.8	73.2	73.6	74.0	74.5	75.0
8	75.5	76.0	76.5	77.0	77.5	78.0	78.5	79.0	79.5	80.0
9	80.5	81.0	81.5	82.0	82.5	83.0	83.5	84.0	84.5	85.0
9.0	85.6	86.25	86.9	87.5	88.1	88.75	89.4	90.0	91.6	91.25
1	91.9	92.5	93.1	93.75	94.4	95.0	95.6	96.25	96.9	97.5
2	98.1	98.75	99.4	100.0						

II. Buffer Solutions with pH 9.23-11.02 ($Na_2B_4O_7$-NaOH)

Every given amount of the solution (solution No. 5, p. 253) brought up to 100 ml with solution No. 8 (*ibid*)

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
9.2	—	—	—	0.72	2.16	3.60	4.90	6.05	7.10	8.05
3	8.90	9.60	10.3	11.0	11.7	12.4	13.0	13.6	14.2	14.8
4	15.40	16.0	16.6	17.2	17.7	18.2	18.8	19.4	20.0	20.5
5	21.0	21.6	22.2	22.8	23.4	23.9	24.5	25.1	25.7	26.3
6	26.8	27.4	28.0	28.6	29.2	29.8	30.3	30.8	31.3	31.8
7	32.3	32.8	33.3	33.7	34.1	34.5	34.9	35.3	35.7	36.0
8	36.3	36.6	36.9	37.2	37.5	37.7	38.0	38.3	38.6	38.8
9	39.0	39.3	39.6	39.8	40.0	40.2	40.4	40.6	40.8	40.9
10.0	41.0	41.2	41.4	41.6	41.8	41.9	42.1	42.3	42.5	42.6
1	42.7	42.9	43.1	43.2	43.3	43.4	43.6	43.7	43.8	43.9
2	44.0	44.2	44.3	44.4	44.5	44.6	44.8	44.9	45.0	45.1
3	45.2	45.4	45.5	45.6	45.7	45.8	45.9	46.0	46.1	46.2
4	46.3	46.4	46.5	46.6	46.7	46.8	46.9	46.95	47.05	47.1
5	47.2	47.3	47.35	47.45	47.5	47.6	47.7	47.75	47.85	47.9
6	48.0	48.05	48.1	48.2	48.25	48.3	48.35	48.4	48.5	48.55
7	48.6	48.65	48.7	48.75	48.8	48.85	48.9	48.95	49.0	49.05
8	49.1	49.15	49.2	49.2	49.25	49.3	49.35	49.4	49.4	49.45
9	49.5	49.55	49.6	49.6	49.65	49.7	49.75	49.8	49.8	49.85
11.0	49.9	49.95	50.0							

I. Buffer Solutions with pH 8.53-12.90 (NH_2CH_2COOH-NaOH)

Every given amount of the solution (solution No. 6, p. [illegible]) is brought up to 100 ml with solution No. 2 ([illegible])

pH	٠	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
8.5	—	—	—	5.00	5.11	5.22	5.33	5.44	5.56	5.68
6	5.80	5.92	6.04	6.16	6.28	6.41	6.54	6.68	6.82	6.96
7	7.10	7.24	7.38	7.52	7.66	7.81	7.96	8.12	8.28	8.44
8	8.60	8.77	8.94	9.12	9.30	9.48	9.66	9.84	10.02	10.21
9	10.4	10.6	10.8	11.0	11.2	11.4	11.6	11.8	12.0	12.2
9.0	12.4	12.6	12.8	13.0	13.2	13.4	13.6	13.8	14.0	14.3
1	14.6	14.8	15.1	15.3	15.6	15.8	16.0	16.3	16.5	16.8
2	17.0	17.2	17.4	17.6	17.9	18.2	18.5	18.8	19.1	19.4
3	19.7	19.9	20.1	20.3	20.5	20.8	21.1	21.4	21.7	22.0
4	22.3	22.5	22.8	23.1	23.4	23.7	24.0	24.3	24.6	24.9
5	25.2	25.4	25.6	25.9	26.2	26.5	26.8	27.1	27.4	27.7
6	28.0	28.3	28.6	28.9	29.2	29.5	29.8	30.1	30.4	30.7
7	31.0	31.3	31.6	31.9	32.2	32.5	32.8	33.1	33.4	33.6
8	33.8	34.1	34.4	34.7	35.0	35.2	35.4	35.6	35.8	36.0
9	36.2	36.5	36.7	36.9	37.1	37.3	37.5	37.7	37.9	38.1
10.0	38.3	38.5	38.7	38.9	39.1	39.3	39.5	39.7	39.9	40.05
1	40.2	40.4	40.55	40.7	40.9	41.06	41.2	41.4	41.55	41.75
2	41.9	42.05	42.2	42.4	42.55	42.7	42.85	43.0	43.2	43.35
3	43.5	43.65	43.75	43.9	44.0	44.15	44.3	44.4	44.55	44.7
4	44.8	44.9	45.0	45.1	45.2	45.3	45.4	45.5	45.6	45.7
5	45.8	45.9	46.0	46.05	46.15	46.25	46.35	46.45	46.5	46.6
6	46.7	46.75	46.85	46.9	47.0	47.05	47.1	47.2	47.25	47.35
7	47.4	47.45	47.5	47.6	47.65	47.7	47.75	47.8	47.9	47.95
8	48.0	48.05	48.1	48.15	48.2	48.25	48.3	48.35	48.4	48.45
9	48.5	48.55	48.6	48.6	48.65	48.7	48.75	48.8	48.8	[illegible]
11.0	48.9	48.95	49.0	49.05	49.1	49.15	49.15	49.2	49.25	49.3
1	49.35	49.4	49.45	49.5	49.55	49.6	49.6	49.65	49.7	49.75
2	49.8	49.85	49.9	49.9	49.95	50.0	50.05	50.1	50.1	50.15
3	50.2	50.25	50.3	50.3	50.35	50.4	50.45	50.5	50.5	50.55
4	50.6	50.65	50.7	50.7	50.75	50.8	50.85	50.9	50.9	50.95
5	51.0	51.05	51.1	51.1	51.15	51.2	51.25	51.3	51.3	51.35
6	51.4	51.45	51.5	51.55	51.6	51.65	51.75	51.8	51.85	51.9
7	51.95	52.0	52.1	52.15	52.2	52.25	52.35	52.4	52.45	52.55
8	52.6	52.7	52.75	52.85	52.9	53.0	53.1	53.15	53.25	53.3
9	53.4	53.5	53.6	53.7	53.8	53.9	54.0	54.1	54.2	54.3
12.0	54.45	54.6	54.75	54.85	55.0	55.15	55.25	55.4	55.55	55.65
1	55.8	55.95	56.1	56.3	56.45	56.6	56.75	56.9	57.1	57.25
2	57.4	57.6	57.8	58.0	58.2	58.4	58.6	58.8	59.0	59.2
3	59.4	59.65	59.9	60.1	60.35	60.6	60.85	61.1	61.3	61.55
4	61.8	62.2	62.5	62.9	63.2	63.6	64.0	64.3	64.7	65.0
5	65.4	65.9	66.3	66.8	67.2	67.7	68.2	68.6	69.1	69.5
6	70.0	70.5	71.0	71.5	72.0	72.5	73.0	73.5	74.0	74.5
7	75.0	75.6	76.2	76.8	77.4	78.0	78.6	79.2	79.8	80.4
8	81.0	81.6	82.3	83.1	84.0	84.9	85.8	86.7	87.7	88.8
9	90.0									

الجدول رقم (9) خليط بفر خلات حامض الخليك

Acetic-Acetate Buffer Solutions

To prepare a buffer solution of the required pH value, the given amount of 1*N* acetic acid solution is measured, 50 ml of 1*N* caustic soda solution is added to it, and the mixture is brought up to 500 ml with distilled water.

pH	Acetic acid, 1*N*, ml	pH	Acetic acid, 1*N*, ml	pH	Acetic acid, 1*N*, ml
3.8	421.5	4.67	100.0	5.5	57.4
3.9	345.1	4.7	96.8	5.6	55.9
4.0	284.4	4.8	87.2	5.7	54.7
4.1	236.3	4.9	79.5	5.8	53.7
4.2	197.9	5.0	73.4	5.9	53.0
4.3	167.4	5.1	68.6	6.0	52.3
4.4	143.3	5.2	64.8	6.1	51.9
4.5	124.1	5.3	61.7	6.2	51.5
4.6	108.9	5.4	59.3	6.3	51.2

الجدول رقم (10) خليط البفر العالمي

Universal Buffer Mixture

A mixture of phosphoric, acetic and boric acids (0.04*M*, respectively) is prepared. To obtain a buffer solution of the required pH value, the given amount of 0.2*N* NaOH solution is poured into 100 ml of the mixture.

NaOH, 0.2*N*, ml	pH	NaOH, 0.2*N*, ml	pH	NaOH, 0.2*N*, ml	pH	NaOH, 0.2*N*, ml	pH
0	1.81	25.0	4.10	50.0	6.80	75.0	9.62
2.5	1.89	27.5	4.35	52.5	7.00	77.5	9.91
5.0	1.98	30.0	4.56	55.0	7.24	80.0	10.38
7.5	2.09	32.5	4.78	57.5	7.54	82.5	10.88
10.0	2.21	35.0	5.02	60.0	7.96	85.0	11.20
12.5	2.36	37.5	5.33	62.5	8.36	87.5	11.40
15.0	2.56	40.0	5.72	65.0	8.69	90.0	11.58
17.5	2.87	42.5	6.09	67.5	8.95	92.5	11.70
20.0	3.29	45.0	6.37	70.0	9.15	95.0	11.82
22.5	3.78	47.5	6.59	72.5	9.37	100.0	11.98

الجدول رقم (11) محاليل منظمة من مادة واحدة

Buffer Solutions from Individual Substances

Substance	pH
Saturated potassium hydrotartrate solution (~0.025M) $KHC_4H_4O_6$ (molecular weight: 188.183)	3.59 (16 °C)
Saturated piperazine phosphate* solution (~0.065M; $C_4H_{10}N_2HPO_4 \cdot H_2O$ (molecular weight: 202.148)	6.36 (16 °C) 6.34 (18 °C)
0.05M sodium tetraborate solution $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ (molecular weight: 381.37)	9.18 (25 °C) 9.07 (38 °C)

* Piperazine phosphate is prepared by mixing, at room temperature, equimolecular quantities of piperazine and phosphoric acid with the subsequent crystallization of separated white lamellar crystals.

الجدول رقم (12) ثوابت التفكك للقواعد

Name	Formula	Dissociation Constant, K, 25°C
Ammonia	NH_3	1.86×10^{-5}
Aniline	$C_6H_5NH_2$	3.8×10^{-10}
1-Butylamine	$CH_3(CH_2)_3CH_2NH_2$	4.1×10^{-4}
Dimethylamine	$(CH_3)_2NH$	5.9×10^{-4}
Ethanolamine	$HOC_2H_4NH_2$	3.2×10^{-5}
Ethylamine	$CH_3CH_2NH_2$	5.6×10^{-4}
Ethylenediamine	$NH_2C_2H_4NH_2$	$K_1 = 8.5 \times 10^{-5}$ $K_2 = 7.1 \times 10^{-8}$
Glycine	$HOOCCH_2NH_2$	2.3×10^{-12}
Hydrazine	H_2NNH_2	3.0×10^{-6}
Hydroxylamine	$HONH_2$	1.07×10^{-8}
Methylamine	CH_3NH_2	4.8×10^{-4}
Piperidine	$C_5H_{11}N$	1.6×10^{-3}
Pyridine	C_5H_5N	1.4×10^{-9}
Trimethylamine	$(CH_3)_3N$	6.3×10^{-5}
Zinc hydroxide	$Zn(OH)_2$	$K_2 = 4.4 \times 10^{-5}$

الجدول رقم (13) ثوابت التفكك للحوامض

Name	Formula	Dissociation Constant, 25°C		
		K_1	K_2	K_3
Acetic	CH_3COOH	1.75×10^{-5}		
Arsenic	H_3AsO_4	6.0×10^{-3}	1.05×10^{-7}	3.0×10^{-12}
Arsenious	H_3AsO_3	6.0×10^{-10}	3.0×10^{-14}	
Benzoic	C_6H_5COOH	6.3×10^{-5}		
Boric	H_3BO_3	5.8×10^{-10}		
1-Butanoic	$CH_3CH_2CH_2COOH$	1.51×10^{-5}		
Carbonic	H_2CO_3	4.6×10^{-7}	4.4×10^{-11}	
Chloroacetic	$ClCH_2COOH$	1.51×10^{-3}		
Citric	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	7.4×10^{-4}	1.74×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Formic	$HCOOH$	1.74×10^{-4}		
Fumaric	*trans*-$HOOCCH{:}CHCOOH$	9.6×10^{-4}	4.1×10^{-5}	
Glycine	H_2NCH_2COOH	4.5×10^{-3}		
Glycolic	$HOCH_2COOH$	1.32×10^{-4}		
Hydrazoic	HN_3	1.9×10^{-5}		
Hydrogen cyanide	HCN	2.1×10^{-9}		
Hydrogen fluoride	H_2F_2	7.2×10^{-4}		
Hydrogen peroxide	H_2O_2	2.7×10^{-12}		
Hydrogen sulfide	H_2S	5.7×10^{-8}	1.2×10^{-15}	
Hypochlorous	$HOCl$	3.0×10^{-8}		
Iodic	HIO_3	1.58×10^{-1}		
Lactic	$CH_3CHOHCOOH$	1.38×10^{-4}		
Maleic	*cis*-$HOOCCH{:}CHCOOH$	1.5×10^{-2}	2.6×10^{-7}	
Malic	$HOOCCHOHCH_2COOH$	4.0×10^{-4}	8.9×10^{-6}	
Malonic	$HOOCCH_2COOH$	1.58×10^{-3}	8.0×10^{-7}	
Mandelic	$C_6H_5CHOHCOOH$	4.3×10^{-4}		
Nitrous	HNO_2	5.1×10^{-4}		
Oxalic	$HOOCCOOH$	6.2×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
Periodic	H_5IO_6	2.4×10^{-2}	5.0×10^{-9}	
Phenol	C_6H_5OH	1.05×10^{-10}		
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Phosphorous	H_3PO_3	1.00×10^{-2}	2.6×10^{-7}	
o-Phthalic	$C_6H_4(COOH)_2$	1.3×10^{-3}	3.9×10^{-6}	
Picric	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	4.2×10^{-1}		
Propanoic	CH_3CH_2COOH	1.32×10^{-5}		
Salicylic	$C_6H_4(OH)COOH$	1.05×10^{-3}		
Sulfuric	H_2SO_4	strong	1.2×10^{-2}	
Sulfurous	H_2SO_3	1.74×10^{-2}	6.2×10^{-8}	
Tartaric	$HOOC(CHOH)_2COOH$	9.4×10^{-4}	2.9×10^{-5}	
Trichloroacetic	Cl_3CCOOH	1.29×10^{-1}		

الجدول رقم (14) ثوابت حاصل الاذابة

Substance	Formula	K_{sp}
Aluminum hydroxide	$Al(OH)_3$	2×10^{-32}
Barium carbonate	$BaCO_3$	4.9×10^{-9}
Barium chromate	$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}
Barium iodate	$Ba(IO_3)_2$	1.37×10^{-9}
Barium manganate	$BaMnO_4$	2.5×10^{-10}
Barium oxalate	BaC_2O_4	2.3×10^{-8}
Barium sulfate	$BaSO_4$	1.0×10^{-10}
Bismuth oxide chloride	$BiOCl$	7×10^{-9}
Bismuth oxide hydroxide	$BiOOH$	4×10^{-10}
Cadmium carbonate	$CdCO_3$	2.5×10^{-14}
Cadmium oxalate	CdC_2O_4	9×10^{-8}
Cadmium sulfide	CdS	1×10^{-28}
Calcium carbonate	$CaCO_3$	4.8×10^{-9}
Calcium fluoride	CaF_2	4.9×10^{-11}
Calcium oxalate	CaC_2O_4	2.3×10^{-9}
Calcium sulfate	$CaSO_4$	6.1×10^{-5}
Copper(I) bromide	$CuBr$	5.9×10^{-9}
Copper(I) chloride	$CuCl$	3.2×10^{-7}
Copper(I) iodide	CuI	1.1×10^{-12}
Copper(I) thiocyanate	$CuSCN$	4×10^{-14}
Copper(II) hydroxide	$Cu(OH)_2$	1.6×10^{-19}
Copper(II) sulfide	CuS	8.5×10^{-45}
Iron(II) hydroxide	$Fe(OH)_2$	8×10^{-16}
Iron(III) hydroxide	$Fe(OH)_3$	1.5×10^{-36}
Lanthanum iodate	$La(IO_3)_3$	6×10^{-10}
Lead carbonate	$PbCO_3$	1.6×10^{-13}
Lead chloride	$PbCl_2$	1×10^{-4}
Lead chromate	$PbCrO_4$	1.8×10^{-14}
Lead hydroxide	$Pb(OH)_2$	2.5×10^{-16}
Lead iodide	PbI_2	7.1×10^{-9}
Lead oxalate	PbC_2O_4	3.0×10^{-11}
Lead sulfate	$PbSO_4$	1.9×10^{-8}
Lead sulfide	PbS	7×10^{-28}
Magnesium ammonium phosphate	$MgNH_4PO_4$	2.5×10^{-13}
Magnesium carbonate	$MgCO_3$	1×10^{-5}
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	5.9×10^{-12}
Magnesium oxalate	MgC_2O_4	8.6×10^{-5}
Manganese(II) hydroxide	$Mn(OH)_2$	4×10^{-14}
Manganese(II) sulfide	MnS	1.4×10^{-15}
Mercury(I) bromide	Hg_2Br_2	5.8×10^{-23}
Mercury(I) chloride	Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}
Mercury(I) iodide	Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
Silver arsenate	Ag_3AsO_4	1.0×10^{-22}
Silver bromide	$AgBr$	7.7×10^{-13}
Silver carbonate	Ag_2CO_3	8.2×10^{-12}
Silver chloride	$AgCl$	1.82×10^{-10}
Silver chromate	Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}
Silver cyanide	$AgCN$	2×10^{-16}
Silver iodate	$AgIO_3$	3.1×10^{-8}
Silver iodide	AgI	8.3×10^{-17}
Silver oxalate	$Ag_2C_2O_4$	1.1×10^{-11}
Silver sulfide	Ag_2S	1.6×10^{-49}
Silver thiocyanate	$AgSCN$	1.1×10^{-12}
Strontium oxalate	SrC_2O_4	5.6×10^{-8}
Strontium sulfate	$SrSO_4$	2.8×10^{-7}
Thallium(I) chloride	$TlCl$	2×10^{-4}
Thallium(I) sulfide	Tl_2S	1×10^{-22}
Zinc hydroxide	$Zn(OH)_2$	2×10^{-14}
Zinc oxalate	ZnC_2O_4	7.5×10^{-9}
Zinc sulfide	ZnS	4.5×10^{-24}

الجدول رقم (15) ثوابت حاصل الاذابة

Compound	Formula	*K*
Aluminum hydroxide	$Al(OH)_3$	$4 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Arsenic sulfide	As_2S_3	$1.1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Barium carbonate	$BaCO_3$	$5 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Barium chromate	$BaCrO_4$	$1.2 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Barium fluoride	BaF_2	$3.1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Barium oxalate	BaC_2O_4	1.1×10^{-7}
Barium phosphate	$Ba_3(PO_4)_2$	$5 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Barium sulfate	$BaSO_4$	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Barium sulfite	$BaSO_3$	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Bismuth sulfide	Bi_2S_3	$7 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Cadmium carbonate	$CdCO_3$	7.2×10^{-11}
Cadmium hydroxide	$Cd(OH)_2$	$2.25 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Cadmium sulfide	CdS	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Calcium carbonate	$CaCO_3$	$7.2 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Calcium fluoride	CaF_2	5×10^{-11}
Calcium oxalate	CaC_2O_4	$2 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Calcium phosphate	$Ca_3(PO_4)_2$	$1.30 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Calcium sulfate	$CaSO_4$	$6 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Copper(I) sulfide	Cu_2S	$1.6 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Copper(II) carbonate	$CuCO_3$	$2.5 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Copper(II) hydroxide	$Cu(OH)_2$	$2.5 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Copper(II) sulfide	CuS	$8 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Ferric hydroxide	$Fe(OH)_3$	$6 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead carbonate	$PbCO_3$	$6 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead chloride	$PbCl_2$	$2 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead chromate	$PbCrO_4$	$1.8 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead fluoride	PbF_2	$3.1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead hydroxide	$Pb(OH)_2$	$2 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead iodide	PbI_2	$1.4 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead oxalate	PbC_2O_4	$8 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead sulfate	$PbSO_4$	$1.4 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Lead sulfide	PbS	$8.4 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Magnesium carbonate	$MgCO_3$	$4 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Magnesium fluoride	MgF_2	$6.5 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Magnesium oxalate	MgC_2O_4	$8.7 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Manganous carbonate	$MnCO_3$	$5 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Manganous hydroxide	$Mn(OH)_2$	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Manganous sulfide	MnS	$5 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Mercury(I) chloride for $Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^-$	Hg_2Cl_2	$1.3 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Nickel sulfide	NiS	$2 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver arsenate	Ag_3AsO_4	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver bromide	$AgBr$	$4.8 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver chloride	$AgCl$	$1.82 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver chromate	Ag_2CrO_4	$1.3 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver cyanide for $2AgCN \rightleftharpoons Ag^+ + Ag(CN)_2^-$	$AgCN$	$1.2 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver iodide	AgI	$8.3 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver phosphate	Ag_3PO_4	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver sulfate	Ag_2SO_4	$1.6 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver sulfide	Ag_2S	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Silver thiocyanate	$AgSCN$	$1 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Zinc carbonate	$ZnCO_3$	$2 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Zinc hydroxide	$Zn(OH)_2$	$4 \times 10^{-\text{[illegible]}}$
Zinc sulfide	ZnS	$1.6 \times 10^{-\text{[illegible]}}$

الجدول رقم (16) الدلائل الحامضية القاعدية

اسم الدليل	الاسم الانكليزي	الاسم الكيمياوي	مدى الاس الهيدروجيني	ثابت الدليل	التغير اللوني: الحامض	التغير اللوني: القاعدة
الفانافثول فثالين	α-naphthol phthalein	α-naphthol phthalein	7.3-8.7	8.4	اصفر	ازرق
ميتاكريسول الوردي	m-cresol purple	m-cresol sulphone phthalein	7.6-9.2	-	اصفر	وردي
الثايمول الازرق القاعدي	Thymol blue (base)	Thymol sulphone phthalein	8.0-9.6	8.9	اصفر	ازرق
اورثوكريسولفثالين	o-cresol phthalein	Di-o-cresol phthalein	8.2-9.8	-	عديم اللون	احمر
فينول فثالين	Phenolphthale'	Phenol phthalein	8.3-10.0	9.6	عديم اللون	احمر
الثايمولفثالين	Thymolphthale	Thymol phthalein	8.3-10.5	9.3	عديم اللون	ازرق
اليزارين الاصفر	Alizarin yellow R	p-nitrobenzene azo-salicylic acid	10.1-12.0	-	اصفر	احمر برتقالي
الكريسيل الازرق اللماع القاعدي	Brilliant cresyl blue	-	10.8-12.0	-	ازرق	اصفر
تروبيولين	Tropaeolin O	p-sulphobenzene azo resorcinol	11.2-12.7	-	اصفر	برتقالي
النيترامين	Nitramine	2,4,6-Trinitrophenyl methyl nitroamine	10.8-13	-	عديم اللون	برتقالي بني

اسم الدليل	الاسم الانكليزي	الاسم الكيماوي	مدى الاس الهيدروجيني	ثابت الدليل	التغير اللوني: الحامض	التغير اللوني: القاعدة
البروبيل الاحمر	Propyl red		4.6–6.5	–	احمر	اصفر
كلوروفينول الاحمر	Chlorophenol red	Dichlorophenol sulphone phthalein	4.8–6.8	6.1	اصفر	احمر
نايتروفينول	p-Nitrophenol	p-Nitrophenol	5.6–7.6	7.1	عديم اللون	اصفر
بروموكريزول	Bromocresol purple	Dibromo-o-cresol sulphonphthalein	5.2–6.8	6.1	اصفر	وردي
بروموفينول الاحمر	Bromophenol red	Dibromophenol sulphonphthalein	5.2–6.8	–	اصفر	احمر
اللتموس	Azolitmin (Litmus)		5.0–8.0	–	احمر	ازرق
بروموثيمول الازرق	Bromothymol blue	Dibromo-thymol sulphone phthalein	6.0–7.6	7.1	اصفر	ازرق
الاحمر المتعادل	Neutral red	Amino-dimethyl amino-tolu phenazonium chloride	6.8–8.0	–	احمر	برتقالي
الفينول الاحمر	Phenol red	Phenol sulphone phthalein	6.8–8.4	7.8	اصفر	احمر
الكريسول الاحمر القاعدي	Cresol red (base)	o-Cresol sulphone phthalein	7.2–8.8	8.2	اصفر	احمر

اسم الدليل	الاسم الانكليزي	الاسم الكيمياوي	مدى الاس الهيدروجيني	ثابت الدليل	التغير اللوني الحامضي	التغير اللوني القاعدة
بروموفينول الازرق	Bromop.enol blue	Tetrabromophenol sulphone phthalein	3.0–4.6	4.1	أحمر	أصفر
المثيل الاصفر	Methyl yellow	Dimethyl amino azo benzene	2.9–4.0	3.3	أحمر	أزرق
الاثيل البرتقالي	Ethyl o.ange	-	3.0–4.5	-	أحمر	برتقالي
المثيل البرتقالي	Methyl orange	Dimethyl amino azo benzene sodium sulphonate	3.1–4.4	3.7	أحمر	برتقالي
الكونغو الاحمر	Congo r.d	Diphenyl-bis-azo- -naphthyl amino- 4-sulphonic acid	3.0–5.0	-	بنفسجي	أحمر
نافثيل الاحمر	-naph. .l red	Phenyl azo-1-naphthyl amine	3.7–5.0	-	أحمر	أصفر
بروموكريسول الاخضر	Bromocr.sol green	Tetrabromo-m-cresol sulphonphthalein	3.8–5.4	4.7	أصفر	أزرق
المثيل الاحمر	Methyl	o-Carboxybenzene azo-dimethyl aniline	4.2–6.3	5.0	أحمر	أصفر
الاثيل الاحمر	Ethyl	-	4.5–6.5	-	أحمر	برتقالي

اســم الدليل	الاسم الانكليزي	الاسم الكيماوي	مدى الاس الهيدروجيني	ثابت الدليل	التغير اللوني الحامض	القاعدة
ازرق الكريسيل اللماع	Brilliant cresyl blue	Amino-diethyl amino methyl diphenazonium Cloride	0.0–1.0	-	احمر برتقالي	ازرق
الكريسول الاحمر الحامض	Cresol red (acid)	α-Cresolsulphone phphthalein	0.2–1.8	-	احمر	اصفر
كوينالدين الاحمر	Quinaldine red	α-(p-Dimethyl amino-phenyl ethylene) quinoline ethiodide	1.0–2.0	-	عديم اللون	احمر
ثايمول الازرق	Thymol blue	Thymol sulphone phthalein	1.2–2.8	1.7	احمر	اصفر
كريسول البنفسجي	m-Cresol purple	m-Cresol sulphone phthalein	1.2–2.8	1.5	احمر	اصفر
خماسي ميثوكسي الاحمر	Pentamethoxy red	2,4,2,4,2 penta methoxy triphenyl carbinol	1.2–3.2	-	احمر بنفسجي	عديم اللون
التروبولين	Tropolin 00	Diphenyl amino-p-benzene sodium sulphonate	1.3–3.0	-	احمر	اصفر

الجدول رقم (17) بعض دلائل التأكسد والاختزال

Indicators	Color Oxidized	Color Reduced	Transition Potential (V)	Conditions
5-nitro-1,10-phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red-violet	+1.25	1 *F* H_2SO_4
2,3'-diphenylamine dicarboxylic acid	Blue-violet	Colorless	+1.12	7–10 *F* H_2SO_4
1,10-phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red	+1.11	1 *F* H_2SO_4
Erioglaucin A	Bluish red	Yellow-green	+0.98	0.5 *F* H_2SO_4
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	+0.85	Dilute acid
Diphenylamine	Violet	Colorless	+0.76	Dilute acid
p-Ethoxychrysoidine	Yellow	Red	+0.76	Dilute acid
Methylene blue	Blue	Colorless	+0.53	1 *F* acid
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	+0.36	1 *F* acid
Phenosafranine	Red	Colorless	+0.28	1 *F* acid

الجدول رقم (18) بعض دلائل الامتصاص والتفاعلات التي تستعمل بها هذه الدلائل

Reagent	Ion Determined	Reaction Product	End Point
$K_3Fe(CN)_6$	Zn^{2+}	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	Diphenylamine
$Pb(NO_3)_2$	SO_4^{2-}	$PbSO_4$	Erythrosin B
	MoO_4^{2-}	$PbMoO_4$	Eosin A
$Pb(OAc)_2$	PO_4^{3-}	$Pb_3(PO_4)_2$	Dibromofluorescein
	$C_2O_4^{2-}$	PbC_2O_4	Fluorescein
$Th(NO_3)_4$	F^-		Alizarin red
$Hg_2(NO_3)_2$	Cl^-, Br^-	Hg_2X_2	Bromophenol blue

الجدول رقم (19) معاملات الفعالية

Ions	Ionic diameters in Å	Ionic strengths					
		0.0005	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10
Univalent:							
H_3O^-	9	0.975	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
Li	6	0.975	0.965	0.929	0.907	0.835	0.80
Na, IO_3, HCO_3, H_2PO_4, HSO_3, Acetate, Cl COO	4.5	0.975	0.964	0.928	0.902	0.82	0.775
OH, F, SCN, HS, ClO_3, ClO_4, BrO_3, IO_4, MnO_4, Formate, HCOO	3.5	0.975	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K, Cl, Br, I, Cn, NO_2, NO_3	3.0	0.975	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
Rb, Cs, NH_4, Tl, Ag	2.5	0.975	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75
Divalent:							
Mg,	8	0.906	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
Ca, Co, Cu, Zn, Sn, Mn, Fe, Ni, Phthalate, $C_6H_4(COO)_2$	6	0.905	0.870	0.749	0.675	0.485	0.405
Ba, Cd, Hg, S, S_2O_4, Sr, Malonate, $(CH_2)(COO)_2$, Succinate, $(CH_2)_2(COO)_2$	5	0.903	0.868	0.744	0.67	0.465	0.38
Pb, CO_3, SO_3, Oxalate, $(COO)_2$	4.5	0.903	0.867	0.742	0.665	0.455	0.37
Hg_2, SO_4, S_2O_3, CrO_4, HPO_4	4	0.903	0.867	0.740	0.660	0.445	0.355
Tervalent:							
Al, Fe, Cr	9	0.802	0.738	0.54	0.445	0.245	0.18
Citrate, $C_6H_5O_7$	5	0.796	0.728	0.51	0.405	0.18	0.115
PO_4	4	0.796	0.725	0.505	0.395	0.16	0.095
Quadrivalent:							
Ce, Sn	11	0.678	0.588	0.35	0.255	0.10	0.065

الجدول رقم (20) القيمة التقريبية لمعاملات الفعالية

Ionic strength	Valency					
	1	2	3	4	for H^+	for OH^-
0	1	1	1	1		
0.001	0.97	0.87	0.73	0.56	98	98
0.002	0.95	0.82	0.64	0.45	97	97
0.005	0.93	0.74	0.51	0.30	95	95
0.01	0.90	0.66	0.39	0.19	92	92
0.02	0.87	0.57	0.28	0.10	90	89
0.05	0.81	0.44	0.15	0.04	88	85
0.1	0.78	0.33	0.084	0.01	84	81
0.2	0.70	0.21	0.041	0.003	83	80
0.3	0.62	0.15	0.011	0.0005		

الجدول رقم (21) قيمة pH المحسوبة بدلالة الفعالية (Activity) لايونات الهيدروجين

Decimal fractions of pH	Centesimal fractions of pH									
	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
	values of a_H.									
.0	1.000	0.977	0.955	0.933	0.912	0.891	0.871	0.851	0.832	0.813
.1	0.794	0.776	0.759	0.741	0.725	0.708	0.692	0.676	0.661	0.646
.2	0.631	0.617	0.603	0.589	0.575	0.562	0.550	0.537	0.525	0.513
.3	0.501	0.490	0.479	0.468	0.457	0.447	0.437	0.427	0.417	0.407
.4	0.398	0.389	0.380	0.372	0.363	0.355	0.347	0.339	0.331	0.324
.5	0.316	0.309	0.302	0.295	0.288	0.282	0.275	0.269	0.263	0.257
.6	0.251	0.245	0.240	0.234	0.229	0.224	0.219	0.214	0.209	0.204
.7	0.200	0.195	0.191	0.186	0.182	0.178	0.174	0.170	0.166	0.162
.8	0.158	0.155	0.151	0.148	0.145	0.141	0.138	0.135	0.132	0.129
.9	0.126	0.123	0.120	0.117	0.115	0.112	0.110	0.107	0.105	0.102

الجدول رقم (22) الكثافة والنسبة المئوية لبعض محاليل الحوامض

Density at 20°C, g/cm³	Per cent by weight *			Density at 20°C, g/cm³	Per cent by weight *		
	HCl	HNO_3	H_2SO_4		HCl	HNO_3	H_2SO_4
1.000	0.36	0.33	0.26	1.180	36.23	30.00	25.21
1.005	1.36	1.26	0.99	1.185	37.27	30.74	25.84
1.010	2.36	2.16	1.73	1.190	38.32	31.47	26.47
1.015	3.37	3.07	2.49	1.195	39.37	32.21	27.10
1.020	4.39	[illegible]	3.24	1.198	40.00		
1.025	5.41	[illegible]	4.00	1.200		32.94	27.72
1.030	6.43	5.78	4.74	1.205		33.66	28.33
1.035	7.46	6.66	5.49	1.210		34.41	28.95
1.040	8.49	7.53	6.24	1.215		[illegible]	29.57
1.045	9.51	8.40	[illegible]	1.220		[illegible]	30.18
1.050	10.52	9.26	7.70	1.225		36.70	30.79
1.055	11.52	10.12	8.42	1.230		37.48	31.40
1.060	12.51	10.97	9.13	1.235		38.25	32.01
1.065	13.50	11.81	[illegible]	1.240		39.02	32.61
1.070	14.50	[illegible]	10.56	1.245		39.80	[illegible]
1.075	15.49	[illegible]	11.26	1.250		40.58	33.82
1.080	16.47	[illegible]	11.96	1.255		41.36	34.42
1.085	17.45	15.13	12.66	1.260		42.14	35.01
1.090	18.43	15.95	13.36	1.265		42.92	35.60
1.095	19.41	16.76	14.04	1.270		43.70	36.19
1.100	20.39	17.58	14.73	1.275		44.80	36.78
1.105	21.36	18.39	15.41	1.280		45.27	37.36
1.110	22.33	19.19	16.08	1.285		46.06	37.95
1.115	23.29	20.00	16.76	1.290		46.85	38.53
1.120	24.25	20.79	17.43	1.295		47.83	39.10
1.125	25.22	21.59	18.09	1.300		48.42	39.68
1.130	26.20	22.38	18.76	1.305		49.21	40.25
1.135	27.18	23.16	19.42	1.310		50.00	40.82
1.140	28.18	23.94	20.08	1.315		50.85	41.39
1.145	29.17	24.71	20.73	1.320		51.71	41.95
1.150	30.14	25.48	21.38	1.325		52.56	42.51
1.155	31.14	26.24	22.03	1.330		53.41	43.07
1.160	32.14	27.00	22.67	1.335		54.27	43.62
1.165	33.16	27.76	23.31	1.340		55.13	44.17
1.170	34.18	28.51	23.95	1.345		56.04	44.72
1.175	35.20	29.25	24.58				

* More convenient for calculations in many cases is not the per cent by weight but the normality (N), which can easily be calculated from the tabulated data through the use of the formula

$$N = \frac{1000dp}{100E} = \frac{10dp}{E}$$

where d is the density; p is the per cent by weight; E is the equivalent weight of acid (HCl, 36.47; HNO_3, 63.02; H_2SO_4, 49.04).

Density at 20°C, g/cm³	Per cent by weight		Density at 20°C, g/cm³	Per cent of H_2SO_4 by weight	Density at 20°C, g/cm³	Per cent of H_2SO_4 by weight
	HNO_3	H_2SO_4				
1.350	56.95	45.26	1.540	63.81	1.710	78.49
1.355	57.87	45.80	1.545	64.26	1.715	78.93
1.360	58.78	46.33	1.550	64.71	1.720	79.37
1.365	59.69	46.86	1.555	65.15	1.725	79.81
1.370	60.67	47.39	1.560	65.59	1.730	80.25
1.375	61.69	47.92	1.565	66.03	1.735	80.70
1.380	62.70	48.45	1.570	66.47	1.740	81.16
1.385	63.72	48.97	1.575	66.91	1.745	81.62
1.390	64.74	49.48	1.580	67.35	1.750	82.09
1.395	65.84	49.99	1.585	67.79	1.755	82.57
1.400	66.97	50.50	1.590	68.23	1.760	83.06
1.405	68.10	51.01	1.595	68.66	1.765	83.57
1.410	69.23	51.52	1.600	69.09	1.770	84.08
1.415	70.39	52.02	1.605	69.53	1.775	84.61
1.420	71.63	52.51	1.610	69.96	1.780	85.16
1.425	72.86	53.01	1.615	70.39	1.785	85.74
1.430	74.09	53.50	1.620	70.82	1.790	86.35
1.435	75.35	54.00	1.625	71.25	1.795	86.99
1.440	76.71	54.49	1.630	71.67	1.800	87.69
1.445	78.07	54.97	1.635	72.09	1.805	88.43
1.450	79.43	55.45	1.640	72.52	1.810	89.23
1.455	80.88	55.93	1.645	72.95	1.815	90.12
1.460	82.39	56.41	1.650	73.37	1.820	91.11
1.465	83.91	56.89	1.655	73.80	1.825	92.25
1.470	85.50	57.36	1.660	74.22	1.826	92.51
1.475	87.29	57.84	1.665	74.64	1.827	92.77
1.480	89.07	58.31	1.670	75.07	1.828	93.03
1.485	91.13	58.78	1.675	75.49	1.829	93.33
1.490	93.49	59.24	1.680	75.92	1.830	93.64
1.495	95.46	59.70	1.685	76.34	1.831	93.94
1.500	96.73	60.17	1.690	76.77	1.832	94.32
1.505	97.99	60.62	1.695	77.20	1.833	94.72
1.510	99.26	61.08	1.700	77.63	1.834	95.12
1.515		61.54	1.705	78.06	1.835	95.72
1.520		62.00				
1.525		62.45				
1.530		62.91				
1.535		63.36				

الجدول رقم (23) الكثافة والنسبة المئوية لمحاليل KOH و NaOH في 20ْم

Density	KOH, per cent	NaOH, per cent	Density	KOH, per cent	NaOH, per cent
1.000	0.197	0.159	1.270	28.29	24.645
1.010	1.295	1.045	1.280	29.25	25.56
1.020	2.38	1.94	1.290	30.21	26.48
1.030	3.48	2.84	1.300	31.15	27.41
1.040	4.58	3.745	1.310	32.09	28.33
1.050	5.66	4.655	1.320	33.03	29.26
1.060	6.74	5.56	1.330	33.97	30.20
1.070	7.82	6.47	1.340	34.90	31.14
1.080	8.89	7.38	1.350	35.82	32.10
1.090	9.96	8.28	1.360	36.735	33.06
1.100	11.03	9.19	1.370	37.65	34.03
1.110	12.08	10.10	1.380	38.56	35.01
1.120	13.14	11.01	1.390	39.46	36.00
1.130	14.19	11.92	1.400	40.37	36.99
1.140	15.22	12.83	1.410	41.26	37.99
1.150	16.26	13.73	1.420	42.158	38.99
1.160	17.29	14.64	1.430	43.04	40.00
1.170	18.32	15.54	1.440	43.92	41.03
1.180	19.35	16.44	1.450	44.79	42.07
1.190	20.37	17.343	1.460	45.66	43.12
1.200	21.38	18.255	1.470	46.53	44.17
1.210	22.38	19.16	1.480	47.39	45.22
1.220	23.38	20.07	1.490	48.25	46.27
1.230	24.37	20.98	1.500	49.10	47.33
1.240	25.36	21.90	1.510	49.95	48.38
1.250	26.34	22.82	1.520	50.80	49.44
1.260	27.32	23.73	1.530	51.64	50.50

الجدول رقم (24) الضغط البخاري للماء فوق الماء ومحلول NaCl و KOH^- ملم

Temperature, °C	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
Water	9	11	12	14	16	18	20	23	25	28	30
Saturated NaCl solution . .	7	8	9	10	12	13	15	17	19	21	24
KOH solution (20-percent)	8	9	10	12	13	15	17	20	22	25	28

الجدول رقم (25) تصحيحات تعيين وزن الماء الموضوع في اناء سعته لتر واحد في درجة 20°م

t, °C	Δ, g	t, °C	Δ, g	t, °C	Δ, g
9	1.543	16	2.200	23	3.407
10	1.614	17	2.341	24	3.618
11	1.685	18	2.492	25	3.830
12	1.766	19	2.653	26	4.070
13	1.857	20	2.824	27	4.311
14	1.958	21	3.005	28	4.582
15	2.069	22	3.196	29	4.823

الجدول رقم (26) مواصفات بوادق الترشيح

Type	Coarse		Medium	Fine	
Glass, Pyrex		C(60)	M(15)	F(5.5)	
Glass, Kimax	EC(170–220)	C(40–60)	M(10–15)	F(4–5.5)	VF(2–2.5)
Porcelain Coors U.S.A.		Medium (15)		Fine (5)	Very fine (1.2)
Porcelain, Selas	XF(100)	XFF(40)	#10(8.8)	Extra fine #01(6)	
Aluminum oxide ALUNDUM	Extra coarse(30)	Coarse(20)	Medium(5)		Fine(0.1)

الجدول رقم (27) مواصفات اوراق الترشيح

Manufacturer	Fine Crystals	Moderately Fine Crystals	Coarse Crystals	Gelatinous Precipitates
Schleicher and Schuell	507, 590; 589 Blue ribbon	589 White ribbon	589 Green ribbon; 589 Black ribbon	589 Black ribbon; 589-1H
Munktell	OOH	OK; OO	OOR	OOR
Whatman	42	44, 40	41	41; 41H
Eaton-Dikeman	90	80	60	50

الجدول رقم (28)

الوحدات : مشتقاتها واسماؤها

Physical quantity	Name	Symbol	Definition
frequency	hertz	Hz	s^{-1}
energy	joule	J	$kg\ m^2\ s^{-2}$
force	newton	N	$kg\ m\ s^{-2}$ ($J\ m^{-1}$)
power	watt	W	$kg\ m^2\ s^{-3}$ ($J\ s^{-1}$)
pressure	pascal	Pa	$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$ ($N\ m^{-2}$)
electric charge	coulomb	C	$A\ s$
electric potential difference	volt	V	$kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-1}$
electric resistance	ohm	Ω	$kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-2}$ ($V\ A^{-1}$)
electric conductance	siemens	S	$kg^{-1}\ m^{-2}\ s^3\ A^2$ (Ω^{-1})
electric capacitance	farad	F	$A^2\ s^4\ kg^{-1}\ m^{-2}$ ($A\ s\ V^{-1}$)
magnetic flux	weber	Wb	$kg\ m^2\ s^{-2}\ A^{-1}$ ($V\ s$)
inductance	henry	H	$kg\ m^2\ s^{-2}\ A^{-2}$ ($V\ A^{-1}\ s$)
magnetic flux density (magnetic induction)	tesla	T	$kg\ s^{-2}\ A^{-1}$ ($V\ s\ m^{-2}$)

بعض وحدات S I

Physical quantity	Name	Symbol	Definition
wavenumber	reciprocal metre	σ, $\tilde{\nu}$	m^{-1}
speed	metre per second	u	$m\ s^{-1}$
acceleration	metre per second squared	a	$m\ s^{-2}$
density	kilogram per cubic metre	ρ	$kg\ m^{-3}$
electric field strength	volt per metre	E	$kg\ m\ s^{-3}\ A^{-1}$ ($V\ m^{-1}$)
magnetic field strength	ampere per metre	H	$A\ m^{-1}$
dipole moment	coulomb metre	p_e	$A\ s\ m$ ($C\ m$)
magnetic moment	ampere square metre	m	$A\ m^2$
heat capacity	joule per kelvin	C	$kg\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}$ ($J\ K^{-1}$)
entropy	joule per kelvin	S	$kg\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}$ ($J\ K^{-1}$)
molar heat capacity	joule per kelvin mole	C_m	$kg\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}\ mol^{-1}$ ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
gas constant	joule per kelvin mole	R	$kg\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}\ mol^{-1}$ ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
concentration	mole per cubic metre		$mol\ m^{-3}$
molality	mole per kilogram		$mol\ kg^{-1}$

جدول رقم (29)

اللفظ العربي	الحرف الانكليزي	الاسم الاغريقي	الحرف الاغريقي	
الفا	a	Alpha	α	A
بيتا	b	Beta	β	B
غاما	g	Gamma	γ	Γ
دلتا	d	Delta	δ	Δ
ابسيلون	é	Epsilon	ε	E
زيتا	z	Zeta		Z
ايتا	é	Eta	η	H
ثيتا	th	Theta	θ	Θ
يوتا	i	Iota	ι	I
كابا	K	Kappa	κ	K
لمدا	l	Lambda	λ	Λ
ميو	m	Mu	μ	M
نيو	n	Nu	ν	N
كزاي	X	Xi	ξ	Ξ
أو	O	Omicron	ο	O
باي	P	Pi	π	Π
رو	r	Rho	ρ	P
سيكما	s	Sigma	σ	Σ
تاو	t	Tau	τ	T
أبسيلون	u	Upsilon	υ	Y
فاي	ph	phi	φ	Φ
جاي	ch	chi	χ	X
بساي	ps	Psi	ψ	Ψ
اوميكا	ō	Omega	ω	Ω

جدول رقم (30)

جداول اللوغارتمات

LOGARITHMS.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mean Differences.								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	00000	00432	00860	01284	01703						42	85	127	170	212	254	297	339	381
						02119	02531	02938	03342	03743	40	81	121	162	202	242	283	323	364
11	04139	04532	04922	05308	05690						37	77	116	154	193	232	270	309	348
						06070	06446	06819	07188	07555	37	74	111	148	185	222	259	296	333
12	07918	08279	08636	08991	09342						36	71	106	142	177	213	248	284	319
						09691	10037	10380	10721	11059	34	68	102	136	170	204	238	272	307
13	11394	11727	12057	12385	12710						33	66	98	131	164	197	229	262	295
						13033	13354	13672	13988	14301	32	63	95	126	158	190	221	253	284
14	14613	14922	15229	15534	15836						30	61	91	122	152	183	213	244	274
						16137	16435	16732	17026	17310	29	59	88	118	147	177	206	236	265
15	17609	17898	18184	18469	18752						28	57	85	114	142	171	199	228	256
						19033	19312	19590	19866	20140	28	55	83	110	138	165	193	221	248
16	20412	20683	20951	21219	21484						27	53	80	107	134	160	187	214	240
						21748	22011	22272	22531	22789	26	52	78	104	130	156	182	208	233
17	23045	23300	23553	23805	24055						26	50	76	101	126	151	176	201	227
						24304	24551	24797	25042	25285	25	49	73	98	122	147	171	196	220
18	25527	25768	26007	26245	26482						24	48	71	95	119	143	167	190	214
						26717	26951	27184	27416	27646	23	46	69	93	116	139	162	185	208
19	27875	28103	28330	28556	28780						23	45	68	90	113	135	158	180	203
						29003	29226	29447	29667	29885	22	44	66	88	110	132	154	176	198
20	30103	30320	30535	30750	30963	31175	31387	31597	31806	32015	21	43	64	85	106	127	148	170	190
21	32222	32428	32634	32838	33041	33244	33445	33646	33846	34044	20	41	61	81	101	121	141	162	182
22	34242	34439	34635	34830	35025	35218	35411	35603	35793	35984	20	39	58	77	97	116	135	154	174
23	36173	36361	36549	36736	36922	37107	37291	37475	37658	37840	19	37	56	74	93	111	130	148	167
24	38021	38202	38382	38561	38739	38917	39094	39270	39445	39620	18	35	53	71	89	106	124	142	159
25	39794	39967	40140	40312	40483	40654	40824	40993	41162	41330	17	34	51	68	85	102	119	136	153
26	41497	41664	41830	41996	42160	42325	42488	42651	42813	42975	16	33	49	66	82	98	115	131	148
27	43136	43297	43457	43616	43775	43933	44091	44248	44404	44560	16	32	47	63	79	95	111	126	142
28	44716	44871	45025	45179	45332	45484	45637	45788	45939	46090	15	30	46	61	76	91	107	122	137
29	46240	46389	46538	46687	46835	46982	47129	47276	47422	47567	15	29	44	59	74	88	103	118	132
30	47712	47857	48001	48144	48287	48430	48572	48714	48855	48996	14	29	43	57	72	86	100	114	129
31	49136	49276	49415	49554	49693	49831	49969	50106	50243	50379	14	28	41	55	69	83	97	110	124
32	50515	50650	50786	50920	51054	51188	51322	51455	51587	51720	13	27	40	54	67	80	94	107	121
33	51851	51983	52114	52244	52375	52504	52634	52763	52892	53020	13	26	39	52	65	78	91	104	117
34	53148	53275	53403	53529	53656	53782	53908	54033	54158	54283	13	25	38	50	63	76	88	101	113
35	54407	54531	54654	54777	54900	55023	55145	55267	55388	55509	12	24	37	49	61	73	85	98	110
36	55630	55751	55871	55991	56110	56229	56348	56467	56585	56703	12	24	36	48	60	71	83	95	107
37	56820	56937	57054	57171	57287	57403	57519	57634	57749	57864	12	23	35	46	58	70	81	93	104
38	57978	58092	58206	58320	58433	58546	58659	58771	58883	58995	11	23	34	45	57	68	79	90	102
39	59106	59218	59329	59439	59550	59660	59770	59879	59988	60097	11	22	33	44	55	66	77	88	99
40	60206	60314	60423	60531	60638	60746	60853	60959	61066	61172	11	21	32	43	54	64	75	86	97
41	61278	61384	61490	61595	61700	61805	61909	62014	62118	62221	10	21	31	42	53	63	74	84	95
42	62325	62428	62531	62634	62737	62839	62941	63043	63144	63246	10	20	31	41	51	61	71	82	92
43	63347	63448	63548	63649	63749	63849	63949	64048	64147	64246	10	20	30	40	50	60	70	80	90
44	64345	64444	64542	64640	64738	64836	64933	65031	65128	65225	10	20	29	39	49	59	68	78	88
45	65321	65418	65514	65610	65706	65801	65896	65992	66087	66181	10	19	29	38	48	57	67	76	86
46	66276	66370	66464	66558	66652	66745	66839	66932	67025	67117	9	19	28	37	47	56	65	74	84
47	67210	67302	67394	67486	67578	67669	67761	67852	67943	68034	9	18	27	36	46	55	64	73	82
48	68124	68215	68305	68395	68485	68574	68664	68753	68842	68931	9	18	27	36	45	53	63	72	81
49	69020	69108	69197	69285	69373	69461	69548	69636	69723	69810	9	18	26	35	44	53	62	70	79

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mean Differences.								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	69897	69984	70070	70157	70243	70329	70415	70501	70586	70672	9	17	26	34	43	52	60	69	77
51	70757	70842	70927	71012	71096	71181	71265	71349	71433	71517	8	17	25	34	42	50	59	67	76
52	71600	71684	71767	71850	71933	72016	72099	72181	72263	72346	8	17	25	33	42	50	58	66	75
53	72428	72509	72591	72673	72754	72835	72916	72997	73078	73159	8	16	24	32	41	49	57	65	73
54	73239	73320	73400	73480	73560	73640	73719	73799	73878	73957	8	16	24	32	40	48	56	64	72
55	74036	74115	74194	74273	74351	74429	74507	74586	74663	74741	8	16	23	31	39	47	55	63	70
56	74819	74896	74974	75051	75128	75205	75282	75358	75435	75511	8	15	23	31	39	46	54	62	69
57	75587	75664	75740	75815	75891	75967	76042	76118	76193	76268	8	15	23	30	38	45	53	60	68
58	76343	76418	76492	76567	76641	76716	76790	76864	76938	77012	7	15	22	30	37	44	52	59	67
59	77085	77159	77232	77305	77379	77452	77525	77597	77670	77743	7	15	22	29	37	44	51	58	66
60	77815	77887	77960	78032	78104	78176	78247	78319	78390	78462	7	14	22	29	36	43	50	58	65
61	78533	78604	78675	78746	78817	78888	78958	79029	79099	79169	7	14	21	28	36	43	50	57	64
62	79239	79309	79379	79449	79518	79588	79657	79727	79796	79865	7	14	21	28	35	41	48	55	62
63	79934	80003	80072	80140	80209	80277	80346	80414	80482	80550	7	14	20	27	34	41	48	54	61
64	80618	80686	80754	80821	80889	80956	81023	81090	81158	81224	7	13	20	27	34	40	47	54	60
65	81291	81358	81425	81491	81558	81624	81690	81757	81823	81889	7	13	20	26	33	40	46	53	59
66	81954	82020	82086	82151	82217	82282	82347	82413	82478	82543	7	13	20	26	33	39	46	52	59
67	82607	82672	82737	82802	82866	82930	82995	83059	83123	83187	6	13	19	26	32	38	45	51	58
68	83251	83315	83378	83442	83506	83569	83632	83696	83759	83822	6	13	19	25	32	38	44	50	57
69	83885	83948	84011	84073	84136	84198	84261	84323	84386	84448	6	12	19	25	31	37	43	50	56
70	84510	84572	84634	84696	84757	84819	84880	84942	85003	85065	6	12	19	25	31	37	43	50	56
71	85126	85187	85248	85309	85370	85431	85491	85552	85612	85673	6	12	18	24	31	37	43	49	55
72	85733	85794	85854	85914	85974	86034	86094	86153	86213	86273	6	12	18	24	30	36	42	48	54
73	86332	86392	86451	86510	86570	86629	86688	86747	86806	86864	6	12	18	24	30	35	41	47	53
74	86923	86982	87040	87099	87157	87216	87274	87332	87390	87448	6	12	17	23	29	35	41	46	52
75	87506	87564	87622	87679	87737	87795	87852	87910	87967	88024	6	12	17	23	29	35	41	46	52
76	88081	88138	88195	88252	88309	88366	88423	88480	88536	88593	6	11	17	23	29	34	40	46	51
77	88649	88705	88762	88818	88874	88930	88986	89042	89098	89154	6	11	17	22	28	34	39	45	50
78	89209	89265	89321	89376	89432	89487	89542	89597	89653	89708	6	11	17	22	28	33	39	44	50
79	89763	89818	89873	89927	89982	90037	90091	90146	90200	90255	6	11	17	22	28	33	39	44	50
80	90309	90363	90417	90472	90526	90580	90634	90687	90741	90795	5	11	16	22	27	32	38	43	49
81	90848	90902	90956	91009	91062	91116	91169	91222	91275	91328	5	11	16	21	27	32	37	42	48
82	91381	91434	91487	91540	91593	91645	91698	91751	91803	91855	5	11	16	21	27	32	37	42	48
83	91908	91960	92012	92064	92117	92169	92221	92273	92324	92376	5	10	16	21	26	31	36	42	47
84	92428	92480	92531	92583	92634	92686	92737	92788	92840	92891	5	10	15	20	26	31	36	41	46
85	92942	92993	93044	93095	93146	93197	93247	93298	93349	93399	5	10	15	20	26	31	36	41	46
86	93450	93500	93551	93601	93651	93702	93752	93802	93852	93902	5	10	15	20	25	30	35	40	45
87	93952	94002	94052	94101	94151	94201	94250	94300	94349	94399	5	10	15	20	25	30	35	40	45
88	94448	94498	94547	94596	94645	94694	94743	94792	94841	94890	5	10	15	20	25	29	34	39	44
89	94939	94988	95036	95085	95134	95182	95231	95279	95328	95376	5	10	15	19	24	29	34	39	44
90	95424	95472	95[illegible]	95569	95617	95665	95713	95761	95809	95856	5	10	14	19	24	29	34	38	43
91	95904	95952	[illegible]	96047	96095	96142	96190	96237	96284	96332	5	9	14	19	24	28	33	38	42
92	96379	96426	9[illegible]473	96520	96567	96614	96661	96708	96755	96802	5	9	14	19	24	28	33	38	42
93	96848	96895	[illegible]942	96988	97035	97081	97128	97174	97220	97267	5	9	14	18	23	28	32	38	42
94	97313	97359	97405	97451	97497	97543	97589	97635	97681	97727	5	9	14	18	23	28	32	37	42
95	97772	97818	97864	97909	97955	98000	98046	98091	98137	98182	5	9	14	18	23	27	32	36	41
96	98227	98272	98318	98363	98408	98453	98498	98543	98588	98632	5	9	14	18	23	27	32	36	41
97	98677	98722	98767	98811	98856	98900	98945	98989	99034	99078	4	9	13	18	22	27	31	56	40
98	99123	99167	99211	99255	99300	99344	99388	99432	99476	99520	4	9	13	18	22	26	31	35	40
99	99564	99607	99651	99695	99739	99782	99826	99870	99913	99957	4	9	13	17	22	26	31	35	39

جداول اللوغارتمات المقابلة

ANTILOGARITHMS.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mean Differences.								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
·00	10000	10023	10046	10069	10093	10116	10139	10162	10186	10209	2	5	7	9	12	14	16	19	21
·01	10233	10257	10280	10304	10328	10351	10375	10399	10423	10447	2	5	7	10	12	14	17	19	21
·02	10471	10495	10520	10544	10568	10593	10617	10641	10666	10691	2	5	7	10	12	15	17	20	22
·03	10715	10740	10765	10789	10814	10839	10864	10889	10914	10940	3	5	8	10	13	15	18	20	23
·04	10965	10990	11015	11041	11066	11092	11117	11143	11169	11194	3	5	8	10	13	15	18	20	23
·05	11220	11246	11272	11298	11324	11350	11376	11402	11429	11455	3	5	8	11	13	16	18	21	24
·06	11482	11508	11535	11561	11588	11614	11641	11668	11695	11722	3	5	8	11	13	16	19	21	24
·07	11749	11776	11803	11830	11858	11885	11912	11940	11967	11995	3	5	8	11	14	16	19	22	25
·08	12023	12050	12078	12106	12134	12162	12190	12218	12246	12274	3	6	8	11	14	17	20	22	25
·09	12303	12331	12359	12388	12417	12445	12474	12503	12531	12560	3	6	9	11	14	17	20	23	26
·10	12589	12618	12647	12677	12706	12735	12764	12794	12823	12853	3	6	9	12	15	18	21	24	26
·11	12882	12912	12942	12972	13002	13032	13062	13092	13122	13152	3	6	9	12	15	18	21	24	27
·12	13183	13213	13243	13274	13305	13335	13366	13397	13428	13459	3	6	9	12	15	18	21	25	28
·13	13490	13521	13552	13583	13614	13646	13677	13709	13740	13772	3	6	9	13	16	19	22	25	28
·14	13804	13836	13868	13900	13932	13964	13996	14028	14060	14093	3	6	10	13	16	19	22	26	29
·15	14125	14158	14191	14223	14256	14289	14322	14355	14388	14421	3	7	10	13	16	20	23	26	30
·16	14454	14488	14521	14555	14588	14622	14655	14689	14723	14757	3	7	10	13	17	20	24	27	30
·17	14791	14825	14859	14894	14928	14962	14997	15031	15066	15101	3	7	10	14	17	21	24	28	31
·18	15136	15171	15205	15241	15276	15311	15346	15382	15417	15453	4	7	11	14	18	21	25	28	32
·19	15488	15524	15560	15596	15631	15668	15704	15740	15776	15812	4	7	11	14	18	22	25	29	32
·20	15849	15885	15922	15959	15996	16032	16069	16106	16144	16181	4	7	11	15	18	22	26	30	33
·21	16218	16255	16293	16331	16368	16406	16444	16482	16520	16558	4	8	11	15	19	23	26	30	34
·22	16596	16634	16672	16711	16749	16788	16827	16866	16904	16943	4	8	12	15	19	23	27	31	35
·23	16982	17022	17061	17100	17140	17179	17219	17258	17298	17338	4	8	12	16	20	24	28	32	36
·24	17378	17418	17458	17498	17539	17579	17620	17660	17701	17742	4	8	12	16	20	24	28	32	36
·25	17783	17824	17865	17906	17947	17989	18030	18072	18113	18155	4	8	12	17	21	25	29	33	37
·26	18197	18239	18281	18323	18365	18408	18450	18493	18535	18578	4	8	13	17	21	25	30	34	38
·27	18621	18664	18707	18750	18793	18836	18880	18923	18967	19011	4	9	13	17	22	26	30	35	39
·28	19055	19099	19143	19187	19231	19275	19320	19364	19409	19454	4	9	13	18	22	26	31	35	40
·29	19498	19543	19588	19634	19679	19724	19770	19815	19861	19907	5	9	14	18	23	27	32	36	41
·30	19953	19999	20045	20091	20137	20184	20230	20277	20324	20370	5	9	14	19	23	28	32	37	42
·31	20417	20464	20512	20559	20606	20654	20701	20749	20797	20845	5	10	14	19	24	29	33	38	43
·32	20893	20941	20989	21038	21086	21135	21184	21232	21281	21330	5	10	15	19	24	29	34	39	44
·33	21380	21429	21478	21528	21577	21627	21677	21727	21777	21827	5	10	15	20	25	30	35	40	45
·34	21878	21928	21979	22029	22080	22131	22182	22233	22284	22336	5	10	15	20	25	31	36	41	46
·35	22387	22439	22491	22542	22594	22646	22699	22751	22803	22856	5	10	16	21	26	31	37	42	47
·36	22909	22961	23014	23067	23121	23174	23227	23281	23336	23388	5	11	16	21	27	32	37	43	48
·37	23442	23496	23550	23605	23659	23714	23768	23823	23878	2393[illegible]	5	11	16	22	27	33	38	44	49
·38	23988	24044	24099	24155	24210	24266	24322	24378	24434	244[illegible]	6	11	17	22	28	34	39	45	50
·39	24547	24604	24660	24717	24774	24831	24889	24946	25003	25061	6	11	17	23	29	34	40	46	51
·40	25119	25177	25236	25293	25351	25410	25468	25527	25586	25645	6	12	18	23	29	35	41	47	53
·41	25704	25763	25823	25882	25942	26002	26062	26122	26182	26242	6	12	18	24	30	36	42	48	54
·42	26303	26363	26424	26485	26546	26607	26669	26730	26792	26853	6	12	18	24	31	37	43	49	55
·43	26915	26977	27040	27102	27164	27227	27290	27353	27416	27479	6	13	19	25	31	38	44	50	56
·44	27542	27606	27669	27733	27797	27861	27925	27990	28054	28119	6	13	19	26	32	39	45	51	58
·45	28184	28249	28314	28379	28445	28510	28576	28642	28708	28774	7	13	20	26	33	39	46	52	59
·46	28840	28907	28973	29040	29107	29174	29242	29309	29376	29444	7	13	20	27	34	40	47	54	60
·47	29512	29580	29648	29717	29785	29854	29923	29992	30061	30130	7	14	21	28	34	41	48	55	62
·48	30200	30269	30339	30409	30479	30549	30620	30690	30761	30832	7	14	21	28	35	42	49	56	63
·49	30903	30974	31046	31117	31189	31261	31333	31405	31477	31550	7	14	22	29	36	43	50	58	65

ANTILOGARITHMS.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mean Differences. 1	2	3	4	5	6	7	8	9
·50	31623	31696	31769	31842	31916	31989	32063	32137	32211	32285	7	15	22	29	37	44	52	59	66
·51	32359	32434	32509	32584	32659	32735	32809	32885	32961	33037	8	15	23	30	38	45	53	60	68
·52	33113	33189	33266	33343	33420	33497	33574	33651	33729	33806	8	15	23	31	39	46	54	62	69
·53	33884	33963	34041	34119	34198	34277	34356	34435	34514	34594	8	16	24	32	40	47	55	63	71
·54	34674	34754	34834	34914	34995	35075	35156	35237	35318	35400	8	16	24	32	40	48	56	65	73
·55	35481	35563	35645	35727	35810	35892	35975	36058	36141	36224	8	16	25	33	41	50	58	66	74
·56	36308	36392	36475	36559	36644	36728	36813	36898	36983	37068	8	17	25	34	42	51	59	68	76
·57	37154	[illegible]	37325	37411	37497	37584	37670	37757	37844	37931	9	17	26	35	43	52	61	69	78
·58	38019	[illegible]	38194	38282	38371	38459	38548	38637	38726	38815	9	18	27	35	44	53	62	71	80
·59	38905	[illegible]	39084	39174	39264	39355	39446	39537	39628	39719	9	18	27	36	45	54	63	72	82
·60	39811	[illegible]	[illegible]	40087	40179	40272	40365	40458	40551	40644	9	19	28	37	46	56	65	74	83
·61	40738	40832	40926	41020	41115	41210	41305	41400	41495	41591	9	19	28	38	47	57	66	76	85
·62	41687	41783	41879	41976	42073	42170	42267	42364	42462	42560	10	19	29	39	49	58	68	78	87
·63	42658	42756	42855	42954	43053	43152	43251	43351	43451	43551	10	20	30	40	50	60	70	80	89
·64	43652	43752	43853	43954	44055	44157	44259	44361	44463	44566	10	20	30	41	51	61	71	81	91
·65	44668	44771	44875	44978	45082	45186	45290	45394	45499	45604	10	21	31	42	52	62	73	83	94
·66	45709	45814	45920	46026	46132	46238	46345	46452	46559	46666	11	21	32	43	53	64	75	85	96
·67	46774	46881	46989	47098	47206	47315	47424	47534	47643	47753	11	22	33	44	54	65	76	87	98
·68	47863	47973	48084	48195	48306	48417	48529	48641	48753	48865	11	22	33	45	56	67	78	89	100
·69	48978	49091	49204	49317	49431	49545	49659	49774	49888	50003	11	23	34	46	57	68	80	91	103
·70	50119	50234	50350	50466	50582	50699	50816	50933	51050	51168	12	23	35	47	58	70	82	93	105
·71	51286	51404	51523	51642	51761	51880	52000	52119	52240	52360	12	24	36	48	60	72	84	96	108
·72	52481	52602	52723	52845	52966	53088	53211	53333	53456	53580	12	24	37	49	61	73	85	98	110
·73	53703	53827	53951	54075	54200	54325	54450	54576	54702	54828	13	25	38	50	63	75	88	100	113
·74	54954	55081	55208	55336	55463	55590	55719	55847	55976	56105	13	26	38	51	64	77	90	102	115
·75	56234	56364	56494	56624	56754	56885	57016	57148	57280	57412	13	26	39	52	66	79	92	105	118
·76	57544	57677	57810	57943	58076	58210	58345	58479	58614	58749	13	27	40	54	67	80	94	107	121
·77	58884	59020	59156	59293	59429	59566	59704	59841	59979	60117	14	27	41	55	69	82	96	110	123
·78	60256	60395	60534	60674	60814	60954	61094	61235	61376	61518	14	28	42	56	70	84	98	112	126
·79	61659	61802	61944	62087	62230	62373	62517	62661	62806	62951	14	29	43	58	72	86	101	115	130
·80	63096	63241	63387	63533	63680	63826	63973	64121	64269	64417	15	29	44	59	74	88	103	118	132
·81	64565	64714	64863	65013	65163	65313	65464	65615	65766	65917	15	30	45	60	75	90	105	120	135
·82	66069	66222	66374	66527	66681	66834	66988	67143	67298	67453	15	31	46	62	77	92	108	123	139
·83	67608	67764	67920	68077	68234	68391	68549	68707	68865	69024	16	32	47	63	79	95	110	126	142
·84	69183	69343	69503	69663	69823	69984	70146	70307	70469	70632	16	32	48	64	81	97	113	129	145
·85	70795	70958	71121	71285	71450	71614	71779	71945	72111	72277	17	33	50	66	83	99	116	132	149
·86	72444	72611	72778	72946	73114	73282	73451	73621	73790	73961	17	34	51	68	85	101	118	135	152
·87	74131	74302	74473	74645	74817	74989	75162	75336	75509	75683	17	35	52	69	87	104	121	138	156
·88	75858	76033	76208	76384	76560	76736	76913	77090	77268	77446	18	35	53	71	89	107	125	142	159
·89	77625	77804	77983	78163	78343	78524	78705	78886	79068	79250	18	36	54	72	91	109	127	145	163
·90	79433	79616	79799	79983	80168	80353	80538	80724	80910	81096	19	37	56	74	93	111	130	148	167
·91	81283	81470	81658	81846	82035	82224	82414	82604	82794	82985	19	38	57	76	95	113	132	151	170
·92	83176	83368	83560	83753	83946	84140	84333	84528	84723	84918	19	39	58	78	97	116	136	155	175
·93	85114	85310	85507	85704	85901	86099	86298	86497	86696	86896	20	40	60	79	99	119	139	158	178
·94	87096	87297	87498	87700	87902	88105	88308	88512	88716	88920	20	41	61	81	102	122	142	162	183
·95	89125	89331	89536	89743	89950	90157	90365	90573	90782	90991	21	42	62	83	104	125	146	166	187
·96	91201	91411	91622	91833	92045	92257	92470	92683	92897	93111	21	42	64	85	106	127	149	170	191
·97	93325	93541	93756	93972	94189	94406	94624	94842	95060	95280	22	43	65	87	109	130	152	174	195
·98	95499	95719	95940	96161	96383	96605	96828	97051	97275	97499	22	44	67	89	111	133	155	178	200
·99	97724	97949	98175	98401	98628	98855	99083	99312	99541	99770	23	46	68	91	114	137	160	182	205

((الفهـــــرس))

- البـــاب الاول -

- البـــاب الثانـــي -

- الباب الثالث -

الفصل الاول

رقم الايداع في المكتبة الوطنية ببغداد ١٦٦ لســـنة ١٩٨٥